ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

94. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

VIERUNDNEUNZIGSTER BAND

Mit 335 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 12. März 1935.

Seite

B. Timm und **R. Mecke,** Untersuchungen zum Raman-Effekt organischer Moleküle. (Die Schwingungsstruktur der Acetylene.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Januar 1935) 1

F. Hund, Vergleich der elektrostatischen Energien einiger Ionengitter. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1935) 11

Walter Henneberg, Das Potential von Schlitzblende und Lochblende. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1934) 22

Peter Wulff und **Thomas F. Anderson,** Ein neues Drehprismenverfahren zur photographischen Ermittlung der Dispersion. 11. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Januar 1935) 28

A. Jabłoński, Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Januar 1935) . . . 38

Bengt Edlén, Wellenlängentabelle zum Vakuumfunkenspektrum von Fluor. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1935) 47

Hans Kopfermann und **Ebbe Rasmussen,** Über das mechanische Moment des Kobaltkernes. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1935) 58

Ch. Bachem und **E. Hiedemann,** Optische Messungen von Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten. (Eingegangen am 2. Februar 1935) . . 68

Walter Rave, Untersuchungen über den Starkeffekt im Molekülspektrum des Stickstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1935) 72

Berthold Sturm, Eine neue Ausführungsform des Geigerschen Spitzenzählers zur Lichtmessung und Beispiele für seine Anwendung. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1935) 85

Herbert Schulze, Untersuchungen der differentiellen Ionisation einzelner Polonium-α-Teilchen in Luft und der Reichweitestreuung. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1935) 104

B. Kries und **N. Zeljakoff,** Über Diffusion der Gase ineinander unter hohem Druck. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Januar 1935) 134

W. Kossel, V. Loeck und **H. Voges,** Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1934) 139

Seite

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 19. März 1935.

R. Minkowski, H. G. Müller und **M. Weber-Schäfer,** Über die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit der D-Linien des Natriums aus absoluten Helligkeitsmessungen, die Dissoziation von Natriumsalzen und die Halbweite der D-Linien in der Leuchtgas-Luftflamme. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1935) 145

R. Minkowski und **M. Weber-Schäfer,** Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P-1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen. (Bemerkungen zu einer gleichnamigen Untersuchung von E. F. M. van der Held und L. S. Ornstein.) Eingegangen am 1. Februar 1935) 172

P. Wiest, Mischkristallbildung und Gitterkonstanten bei Silber-Kupfer-Legierungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1935) . . . 176

M. Straumanis und **O. Mellis,** Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1935) 184

Hans Blume, Zur Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive. (Eingegangen am 15. Februar 1935) 192

F. v. Krbek, Anfangsgründe der Thermodynamik. (Eingegangen am 12. Februar 1935) 204

Max Steck, Über die Elektronenwellen. (Eingegangen am 16. Februar 1935) 211

P. C. Mahanti, Das elektrische Moment einwertiger normaler sekundärer und Isoalkohole. (Eingegangen am 16. Dezember 1934) 220

W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und **T. Parfentjew,** Das Boyle-Gebiet in der neuen Theorie der Zustandsgleichung. (Eingegangen am 8. Februar 1935) 224

Béla v. Sz. Nagy, Berechnung einiger neuen Atomformfaktoren. (Eingegangen am 16. Februar 1935) 229

U. Dehlinger, Zur Deutung der Hume-Rotheryschen Regel für intermetallische Verbindungen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1935) 231

V. Ždanow, A. Erschow und **G. Galachow,** Berechnung der Energie und der Elastizitätskonstanten einiger heteropolaren Kristalle. (Eingegangen am 4. Februar 1935) 241

D. M. Wolkow, Über eine Klasse von Lösungen der Diracschen Gleichung. (Eingegangen am 12. Februar 1935) 250

Karl Vogtherr, Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. I. (Eingegangen am 6. Februar 1935) 261

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 2. April 1935.

F. Preisach, Über die magnetische Nachwirkung. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.). Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1935) 277

Seite

M. Ackemann, Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1935) 303

Walter Glaser, Zur Theorie des idealen Gases. (Eingegangen am 14. Februar 1935) 317

R. Wallauschek und **P. Bergmann,** Zur Theorie des Elektronenmikroskops mit Anwendung auf rein magnetische Felder. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1935) 329

O. Brandt und **H. Freund,** Über die Aggregation von Aerosolen mittels Schallwellen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1935) . . . 348

A. Recknagel, Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.). (Eingegangen am 20. Februar 1935) . . 356

Ehrhard Hellmig, Berechnung optischer Terme mit Hilfe des statistischen Potentials von Fermi. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1935) 361

Philip Haglund, Präzisionsmessung des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts einiger der leichteren Elemente. (Eingegangen am 24. Februar 1935) 369

V. Njegovan, Worin bestehen die angeblichen Unzulänglichkeiten des Nernstschen Wärmetheorems? (Eingegangen am 15. Februar 1935) 377

R. Schmid und **L. Gerö,** Über den Zeeman-Effekt der Störungsstellen des $A\,^1\Pi$-Zustandes in CO. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1935) . . 386

R. Kollath, Zur Entstehung von Protonen bei der Beschießung von Palladium mit Elektronen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.). Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1935) 397

L. Frank, Über die Berechnung der Dampfdrucke wässeriger Lösungen. (Eingegangen am 30. Januar 1935) 408

J. Ghosh, Über die Einsteinschen Gravitationsgleichungen. (Eingegangen am 21. Januar 1935) 411

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 8. April 1935.

L. Vegard und **E. Tonsberg,** Nachthimmellicht und Nordlicht im langwelligen Spektralgebiet. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1935) 413

B. Duhm, Die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1935) 434

H. Schüler und **Th. Schmidt,** Über Abweichungen des Atomkerns von der Kugelsymmetrie. (Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1935) 457

Max Planck, Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten. (Eingegangen am 18. März 1935) 469

Seite

Paul Gombás, Über die metallische Bindung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1935) 473

Max Steck, Weitere Eigenschaften der Elektronenwellen. (Eingegangen am 2. März 1935) 489

Ulrich Weyer, Felder in der Mechanik. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1935) 496

O. Dahl und **Fr. Pawlek,** Einfluß von Faserstruktur und Magnetfeldabkühlung auf den Magnetisierungsverlauf. (Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1935) . . 504

V. Hugo Sanner, Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1935) 523

P. Jordan, Der Zusammenhang der symmetrischen und linearen Gruppen und das Mehrkörperproblem. (Eingegangen am 7. März 1935) 531

C. S. Siva Rao, Raman-Effekt der in verschiedenen Zuständen befindlichen Oxalsäure. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Februar 1935) . . . 536

F. Requard, Ein Vorschlag zur Revision des Kraftbegriffes der Makromechanik. (Eingegangen am 9. März 1935) 544

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 16. April 1935.

Karl Heinz Kreuchen, Messung geringer Lichtintensitäten mit Hilfe von Zählrohren. I. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik, Heidelberg.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1935) 549

H. Raether, Gasentladungen in der Nebelkammer. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1935) 567

Hans Goedecke, Die zeitliche Ausbildung der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes im elektrischen Felde. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1935) 574

Hans Westmeyer, Bemerkung über die Hyperfeinstruktur der roten Cd-Linie λ 6438 und über Hyperfeinstrukturen bei Sr, Sn und Mg. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. März 1935) 590

R. Fleischer und **P. Görlich,** Über den Einfluß des äußeren Feldes auf den lichtelektrischen Effekt an Cäsiumoxydkathoden. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1935) 597

Hermann Fahlenbrach, Beiträge zur künstlichen Radioaktivität. (Curie-Joliot-Prozesse.) (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1935) 607

Seite

Alfred Thoma, Über die kontinuierliche Absorption bei den Alkalien. Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1935) 621

Erwin Schopper, Bemerkung zu meiner Arbeit: „Neubestimmung der elektrischen Elementarladung". (Eingegangen am 8. März 1935) 649

Herbert Lange, Die optischen Konstanten von Rhenium und Gallium für die Wellenlängen $\lambda = 589\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1935) 650

Th. Neugebauer, Zur Theorie der Ionenverfestigung. (Eingegangen am 12. März 1935) 655

Hans Ertel und **Sjan-zsi Li,** Der Advektionsmechanismus der atmosphärischen Druckschwankungen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1935) 662

Hugo Dingler, Nochmals „H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie". (Eingegangen am 12. März 1935) 674

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 3. Mai 1935.

Walter Glaser, Korpuskel und Lichtquanten. (Eingegangen am 18. März 1935) 677

Herbert Jehle, Zur allgemein-relativistischen Quantenmechanik. II. Kosmologische Quantenerscheinungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1935) 692

Kiyosi Nakamura, Untersuchung der Variationen des Elastizitätskoeffizienten der Metallegierung Ni–Fe durch Magnetisierung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1935) 707

A.-W. Maue, Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1935) 717

R. Suhrmann und **D. Dempster,** Über das lichtelektrische Verhalten zusammengesetzter Oberflächenschichten bei tiefen Temperaturen. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1935) 742

Gisela Isser und **Alfred Lustig,** Untersuchungen über Elektrophotophorese an Antimon. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1935) 760

Gunnar Steensholt, Über die Polarisierbarkeit von H_2^+. (Eingegangen am 5. März 1935) 770

J. Barnóthy und **M. Forró,** Bemerkung zur Arbeit von W. Kolhörster „Höhenstrahlung und Nova Herculis". (Eingegangen am 22. März 1935) 773

R. Smoluchowski, Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen. I. γ-Legierungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1935) 775

Karl Vogtherr, Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. II. (Eingegangen am 8. März 1935) 785

Hermann Körner, Herstellung von Seignettesalzpräparaten zur Erzielung reproduzierbarer Messungen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1935) 801

Seite

J. E. Ruedy und R. C. Gibbs, Bemerkung zur Arbeit von K. W. Meissner, O. Bartelt und L. Eckstein: „Über das Selen-Bogenspektrum Se I". (Eingegangen am 19. Januar 1935) 808

K. W. Meißner, Das Bogenspektrum des Selens. Entgegnung auf die Bemerkung von J. E. Ruedy und R. C. Gibbs. (Eingegangen am 27. März 1935) 810

R. Schachenmeier, Bemerkungen zur Supraleitung. (Eingeg. am 5. März 1935) 812

A. Papapetrou, Bemerkungen zur Supraleitung. Entgegnung auf vorstehende Notiz von Herrn Schachenmeier. (Eingegangen am 25. März 1935) 814

R. Schachenmeier, Bemerkungen zur Supraleitung. Antwort auf vorstehende Entgegnung. (Eingegangen am 9. April 1935) 815

Heinrich Gude, Entgegnung zu der Bemerkung von Carl Leiss zu meiner Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement." (Eingeg. am 4. April 1935) 816

M. Ackemann, Berichtigung zu der Arbeit: „Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung". 816

Autorenregister 817

Untersuchungen zum Raman-Effekt organischer Moleküle.

(Die Schwingungsstruktur der Acetylene.)

Von **B. Timm** und **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Januar 1935.)

Es wird eine Raman-Apparatur für tiefe Temperaturen beschrieben. Mit dieser wurden die folgenden Raman-Spektren von Diacetylen und Vinylacetylen gefunden: C_4H_2: 231 (0), 411 (1), 488 (2), 644 (2), 2183 (10). C_4H_4: 625 (0), 1285 (1), 1397 (0, br), 1599 (4), 2098 (10), 3010 (1), 3096 (0), (3300).

Einleitung. Um das vorliegende, reichhaltige Tatsachenmaterial der Raman-Spektroskopie im Rahmen der Strukturuntersuchung organischer Verbindungen voll auswerten zu können, ist es zunächst erforderlich, die Schwingungsstruktur *einfachster* Verbindungen eindeutig festzulegen. Während wir nun über die der drei- und vieratomigen Moleküle heute schon ziemlich gut unterrichtet sind, ist unsere Kenntnis bei den fünf- bis achtatomigen Verbindungen noch nicht sehr groß. Dies ist darauf zurückzuführen, daß einmal die Mehrzahl dieser Stoffe chemisch schwerer zugänglich ist, dann aber auch darauf, daß viele solcher Verbindungen noch gasförmig sind, die Untersuchung ihrer Raman-Spektren daher eine komplizierte Verflüssigungsapparatur erfordert und zudem diese keine reichhaltige Ausbeute an Spektren verspricht. Da uns nun eine ganze Reihe von einfachen Verbindungen (Methan-, Äthan-, Äthylen- und Acetylenderivate) zwecks Untersuchung der Absorption im nahen Ultraroten zur Verfügung standen, war es unser Bestreben, gleichzeitig auch ihre Raman-Spektren — soweit sie noch nicht vorlagen — kennenzulernen. Die folgende Arbeit bringt die Ergebnisse für zwei weniger bekannte, für die Strukturuntersuchungen aber wichtige Gase — Diacetylen und Vinylacetylen — zusammen mit der Beschreibung einer Raman-Apparatur für tiefe Temperaturen. Die einfachere Methode der Gasverflüssigung durch Druck schied hier nämlich wegen der Explosionsgefahr aus, und diese bedingte zugleich, daß die tiefe Temperatur über einen Zeitraum bis 30 Stunden und länger sicher erhalten bleiben mußte.

§ 1. Der Aufbau des Versuchsgefäßes ist aus der Fig. 1 ersichtlich[1]). In dem konzentrischen Rohrsystem enthält das innerste Rohr R die zu untersuchende Flüssigkeit; die Bestrahlung erfolgt durch die innerhalb

[1]) Wegen älterer Arbeiten sei verwiesen auf die Monographie von K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin 1931. Wir erwähnen ferner

elliptischer Hohlspiegel angeordneten, senkrecht brennenden Quecksilberlampen L_1 und L_2; das gestreute Licht wird durch ein totalreflektierendes Prisma auf den Spalt des Spektrographen gerichtet. Die Küvetten K werden von kaltem Wasser durchflossen und sind notwendig, um einen großen Teil der strahlenden Wärme von dem Versuchsgefäß fernzuhalten. Der Raum A wird evakuiert, um ein Beschlagen der Gefäßwände zu verhindern, welches bei starker Kühlung der Versuchssubstanz sonst unvermeidlich ist. Im Rohre J erfolgt die Kühlung, und zwar haben wir zwei verschiedene Methoden verwendet. Beim ersten Verfahren wird ein Strom genügend tief gekühlter Luft durch das Rohr J hindurchgeblasen, wodurch das Rohr R sehr schnell auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann. Die Temperatur kann durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft beliebig geregelt werden. Als Kältemischung diente Kohlensäure-Aceton-Gemisch. Dies Verfahren hat den Vorzug, daß keine weiteren lichtschwächenden Teile in den Lichtweg eingeführt werden und daß die Einstellung der gewünschten Temperatur verhältnismäßig schnell möglich ist. Da wir vorläufig noch mit einem Spektrographen kleiner Dispersion arbeiten, erwies es sich als notwendig, die Aufnahmen auch in gefiltertem Licht zu machen, um bei der geringen Meßgenauigkeit eine eindeutige Zuordnung der Streulinien zu erreichen. Daher vereinigten wir Filterung und Kühlung, indem wir nach dem zweiten Verfahren eine gekühlte Filterflüssigkeit durch das Rohr J hindurchpumpten. Mit Hilfe einer Laboratoriumspumpe stellten wir einen Kreislauf her zwischen Raman-Gefäß, Pumpe und der in fester Kohlensäure gekühlten Rückleitung. Auf diese Weise konnten wir die Versuchssubstanz bequem auf der gewünschten Temperatur halten, und wir pflegten nach dem Einfüllen stets mehrere Aufnahmen hintereinander zu machen bei Belichtungszeiten von je 20 bis 35 Stunden. Da es aus Sicherheitsgründen notwendig war, die Apparatur von dem umgebenden Zimmer zu trennen, haben wir sie in eine Fernsprecherzelle eingebaut, wobei sich nur der Spektrograph außerhalb der Zelle befand. Die von den beiden Lampen aufgenommene Leistung von etwa 800 Watt

Fig. 1.

J. W. Murray u. D. H. Andrews, Journ. chem. Phys. **1**, 406, 1933 und besonders H. Epstein u. W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 131, 1934, wo sehr ausführliche Angaben über eine Raman-Apparatur für tiefe Temperaturen zu finden sind, welche mit wesentlich größeren Mitteln aufgebaut wurde als die von uns beschriebene Anordnung.

bewirkt aber eine starke Erwärmung innerhalb der Zelle, welche wir dadurch unschädlich machten, daß wir mit einem leistungsfähigen Exhaustor dauernd Frischluft nachsaugten und so gleichzeitig die beim Brennen der Quecksilberlampen entstehenden Gase entfernten. Die Lampen wurden von dem Luftstrom direkt angeblasen, wodurch gleichzeitig eine Abnahme der Helligkeit des störenden Kontinuums im Spektrum der Lampen erreicht wird, so daß auch ungefilterte Aufnahmen ziemlich frei von Untergrund sind. Nach diesen Vorkehrungen steigt die Temperatur deshalb auch bei Dauerbetrieb nur um 0,5° an gegen die Temperatur des umgebenden Zimmers.

Die zur Kühlung und als Lichtfilter benutzte Flüssigkeit hat folgende Zusammensetzung:

Methylviolett	0,0064 g	
Methylalkohol	43,0	ccm
Glycerin	43,0	„
Natriumnitrit		
Ges. wässerige Lösung	14,0	„

Natriumnitrit ist nach einem Vorschlag von Pfund[1]) geeignet zur Schwächung der violetten Quecksilberlinien um 4047 Å. Da unsere Lampen bei Wellenlängen größer als 4916 Å einige Linien von Edelgasen (Ne, Ar) zeigen — sie enthalten eine geringe Gasfüllung, um sie in vertikaler Lage durch einen Spannungsstoß zünden zu können — und hier ein Zusammenfallen von Raman-Linien mit den Linien des Lampenspektrums möglich wäre, war es erwünscht, auch alles Licht mit Wellenlängen größer als 4916 Å abzuschirmen. Das wird erreicht durch die alkoholische Lösung von Methylviolett. Der Glycerinzusatz hat zwei Aufgaben zu erfüllen: es soll dadurch erstens eine Schmierung der Pumpe gewährleistet werden, und zweitens soll das Ausfallen von Salz verhindert werden, welches immer eintreten würde, wenn man den Methylalkohol und die Natriumnitritlösung miteinander mischt. Das Filter kann in dieser Zusammensetzung benutzt werden bis Temperaturen um — 50°; bei noch tieferen Temperaturen wird die Mischung zähflüssig und bietet dem Umpumpen zu großen Widerstand. Wir verwenden das Filter in einer Schichtdicke von 25 mm. Die Durchlässigkeiten für die Hauptlinien des sichtbaren Quecksilberspektrums sind in der folgenden Tabelle abgegeben.

Die violetten Quecksilberlinien werden in unserem Falle also nur so weit geschwächt, daß ihre Intensität nicht mehr ausreicht, um selbst die starken Streulinien anzuregen. Wir haben das Filter nunmehr bereits

[1]) A. H. Pfund, Phys. Rev. **42**, 581, 1932.

bei etwa 300 Belichtungsstunden verwendet und noch keine Änderung seiner optischen Eigenschaften festgestellt; es hat den Anschein, als ob Methylviolett in alkoholischer Lösung lichtechter ist als in Wasser. Die in der Literatur genannten Filter mit Chininsalzen zeigten dagegen meist in kurzer Zeit Braunfärbung, so daß wir von ihrer Anwendung ganz abgekommen sind.

Tabelle 1. Durchlässigkeiten des Lichtfilters für die Hauptlinien des sichtbaren Quecksilberspektrums.

Wellenlänge	Schichtdicke in Millimetern		
	10	20	30
λ 4047	26 %	9 %	1 %
λ 4358	78	60	40
λ 4916	5	1	0,5
λ 5461	0	0	0
λ 5770	0	0	0

§ 2. Aus der Reihe der von uns untersuchten Substanzen berichten wir in dieser ersten Mitteilung nur über die Ergebnisse an Diacetylen und Vinylacetylen. Beide Gase wurden uns von Herrn Dr. Stadler-Oppau geliefert, und zwar Diacetylen mit einer geringen Beimengung von Vinylacetylen, und Vinylacetylen vollkommen rein. Wir möchten nicht versäumen, Herrn Dr. Stadler auch an dieser Stelle für die tatkräftige Unterstützung, die er uns zuteil werden ließ, herzlichst zu danken. Die Lage der Raman-Linien im Spektrum wurde durch Interpolation zwischen den Linien des Kupferbogens bestimmt. An den stark geschwächten violetten Quecksilberlinien 4047, 4078 und 4108 Å konnten wir auf jeder Aufnahme die einwandfreie Lage des Vergleichsspektrums prüfen und uns so überzeugen, daß bei den langen Belichtungszeiten am Spektrographen keine Veränderungen eingetreten waren.

Es folgen nun die Ergebnisse:

Diacetylen $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$ wurde konstant auf -10^0 gehalten und 24 und 30 Stunden belichtet. Für die stärkeren Linien konnten wir einige ältere Aufnahmen heranziehen, welche bei kurzen Belichtungszeiten und ohne Filterung erhalten wurden. Es wurden die folgenden Raman-Frequenzen ermittelt; die Zahlen in Klammern geben die geschätzten Intensitäten an:

231 (0), 411 (1), 488 (2), 644 (2), 2183 (10).

Vinylacetylen $H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$ hatte bei früheren Versuchen in ungefilterter Erregung keine Raman-Linien ergeben, sondern ein durch

Fluoreszenz hervorgerufenes sehr starkes Kontinuum; es hat sich später herausgestellt, daß die Probe durch geringe Beimengungen von Aldehyden verunreinigt war. Das nun verwendete Produkt ergab in gefiltertem Licht bei Belichtungszeiten von 24 und 32 Stunden ein linienreiches Streuspektrum ohne jeden kontinuierlichen Untergrund. Infolge einer Betriebsstörung mußte aber leider kurz nach Beginn der Aufnahme die Kühlung vorübergehend unterbrochen werden; um einen Verlust des Gases zu vermeiden, sahen wir uns gezwungen, etwa 30% Tetrachlorkohlenstoff einzufüllen, um so den Siedepunkt heraufzusetzen. Auf den dann bei -12^0 durchgeführten Aufnahmen ergaben sich neben den Linien von Tetrachlorkohlenstoff die folgenden Raman-Frequenzen für Vinylacetylen:

625 (0), 1285 (1), 1397 (0, br), 1599 (4), 2098 (10), 3010 (1), 3096 (0), (3300).

Die Frequenz 3300 ist nur auf einer Aufnahme angedeutet und so schwach, daß sie nicht genau gemessen werden konnte; wir möchten sie daher als unsicher bezeichnen.

§ 3. Eine Schwingungsdeutung dieser beiden Raman-Spektren und ebenso die der vorliegenden Ergänzungsmessungen im Ultraroten[1] [2]) ist nun mittels eines Vergleiches homologer Verbindungen ohne weiteres möglich. Schwieriger zu lösen ist lediglich beim Diacetylen die Frage, ob dieses Molekül analog zum Acetylen eine gestreckte Form besitzt oder ob auch spektroskopisch eine Knickung der C_4-Kette nachzuweisen ist, wie sie Wierl[3]) aus seinen interferometrischen Messungen glaubte feststellen zu können. Das schärfste Kriterium hierfür, nämlich die Feinstrukturuntersuchung der ultraroten Absorptionsbanden, versagte hier, da wir die dem Acetylen entsprechenden UR.-Absorptionsbanden im Spektroskop nicht mehr in Linien auflösen konnten[1]). Wenn man nicht etwa schon dieses Verschwinden jeglicher Feinstruktur als Beweis für die Knickung ansehen will, so bleibt zum Nachweis nur noch die genaue Untersuchung des Schwingungsspektrums übrig. Erfahrungsgemäß macht sich aber die Knickung einer Kohlenstoffkette in der Frequenz*größe* weniger bemerkbar, so daß nur die Intensitäten — d. h. Durchbrechung von Auswahlregeln infolge der Symmetrieänderung — den Entscheid bringen können. Im gegebenen Falle wäre er erbracht, wenn nachgewiesen wird, daß antisymmetrische Schwingungen im Raman-Spektrum bzw. symmetrische Schwingungen in ultraroter Absorption erscheinen. Beim Diacetylen scheinen nun tatsächlich solche „verbotenen" Linien aufzutreten, so daß

[1]) R. Mecke u. P. Gänswein, unveröffentlicht. — [2]) E. Bartholomé, ZS. f. phys. Chem. (B) **23**, 152, 1933. — [3]) R. Wierl, Ann. d. Phys. (5) **13**, 453, 1932.

auch der spektroskopische Befund eine Knickung vermuten läßt. Das sechsatomige Diacetylen — zunächst als lineares Molekül angenommen — besitzt bekanntlich fünf Valenz- und vier Deformationsschwingungen. Letztere wären bei gestreckter Anordnung der Atome in Doppelschwingungen entartet, doch braucht sich die Aufhebung dieser Entartung (in 7 Einfachschwingungen und in eine Rotation) durch eine Knickung spektroskopisch nur in der Feinstruktur bemerkbar zu machen, welche hier — wie bereits erwähnt — nicht näher untersucht werden konnte. Die Schwingungsbilder und die Formeln dieser neun Eigenfrequenzen sind bereits veröffentlicht worden und sollen hier nicht wiederholt werden[1]). Aus ihnen geht hervor, daß die neun Frequenzen aufgefaßt werden können:

1. als zwei C≡C-Valenzschwingungen (symmetrisch und antisymmetrisch) $\nu_{C\vdots C}\,(s)$, $\nu_{C\vdots C}\,(a)$ (~ 2100);

2. als zwei CH-Valenzschwingungen $\nu_{CH}\,(s)$, $\nu_{CH}\,(a)$ (~ 3300);

3. als eine C—C-Valenzschwingung $\nu_{C-C}\,(s)$ (~ 800);

4. als zwei Deformationsschwingungen der C_4-Kette $\delta_C\,(s)$, $\delta_C\,(a)$ (200 bis 500);

5. als zwei CH-Deformationsschwingungen $\delta_{CH}\,(s)$, $\delta_{CH}\,(a)$ (~ 700).

Die eingeklammerten Zahlen geben dabei den Frequenzbereich an, wo wir diese Schwingungen im Spektrum zu suchen haben, wenn tatsächlich die Struktur HC≡C—C≡CH vorliegt. Tabelle 2 bringt nun die im Raman-

Tabelle 2. Schwingungsanalyse des Diacetylens.

	C_4H_2	$(CN)_2$	C_2H_2	HCN
$\delta_C\,(a)$	231 (0) Ra.	230 Ra.	—	—
$\nu_{CC}\,(s) - \delta_C\,(a)$	411 (1) Ra.	622 UR.	—	—
$\delta_C\,(s)$	488 (2) Ra.	510 Ra.	—	—
$\nu_{CC}\,(s)$	644 (2) Ra.	860 Ra.	—	—
$\delta_C\,(a) + \delta_C\,(s)$	705 (7) UR.	745 UR.	—	—
$\delta_{CH}\,(a)$	730 (2) UR.	—	729 UR.	712 UR.
$\delta_{CH}\,(s)$	(720 *s*)	—	(620 *s*)	
$\delta_{CH}\,(a) + \delta_C\,(s)$	1235 (10) UR.	—	—	—
$\delta_{CH}\,(a) + \delta_{CH}\,(s)$	1440 (2) UR.	—	1328 UR.	1420 UR.
$\nu_{CC}\,(a)$	2085 (3) UR.	2150 UR.	1975 Ra.	2100 Ra. (UR.)
$\nu_{CC}\,(s)$	2183 (10) Ra.	2335 Ra.		
$\nu_{CH}\,(a)$	3350 (3) UR.	—	3277 UR.	3290 UR., Ra.
$\nu_{CH}\,(s)$	(3310 *s*)	—	3370 Ra.	
$\nu_{CH}\,(a) + \nu_{CH}\,(s)$	6500 (0) UR.	—	6500 UR.	6520 UR.

[1]) R. Mecke in Hand- und Jahrbuch der chem. Physik. Herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. Bd. 9/II, S. 392.

Spektrum und in ultraroter Absorption gefundenen Frequenzen, wobei einige schwache und nicht ganz klar deutbare Banden fortgelassen worden sind, welche im Ultraroten bei 3 μ beobachtet wurden. Jedoch können diese die Festlegung der Eigenfrequenzen nicht mehr beeinflussen. Zum Vergleich sind ferner die entsprechenden Messungen von Dicyan, Acetylen und Cyanwasserstoff angeführt, wo Schwingungsanalysen bereits vorliegen. Bei der Ähnlichkeit dieser Moleküle müssen sich daher Frequenzen der C_4-Kette beim isosteren Dicyan, solche der CH-Bindung beim Acetylen bzw. HCN wiederfinden. So dürfte denn wohl auch die Deutung der beiden Raman-Frequenzen 231 und 488 als Deformationsschwingungen der C_4-Kette festliegen, obwohl $\delta_C\,(a)$ als antisymmetrische Schwingung im Raman-Spektrum eigentlich nicht auftreten sollte und ebenso nicht die schwache Raman-Linie 411, die wir als Differenz $\nu_{CC}\,(s) - \delta_C\,(a)$ deuten möchten[1]) und die ihr Analogon im Dicyan bei 622 findet. Ihr tatsächliches Auftreten im Raman-Spektrum läßt auf jeden Fall eine Knickung der C_4-Kette vermuten. Bei der relativ starken Linie 644, die auch im Vinylacetylen (625) und anderen Acetylenderivaten (633) wieder auftritt, mag es sich um die C—C-Schwingung handeln, die hier im Gegensatz zu anderen Kohlenwasserstoffen [850 bis 1000][2]), aber auch gegenüber Dicyan (860) bei gleichen Kopplungsverhältnissen stark erniedrigt erscheint[3]). Wir müssen daher auf eine wesentliche Lockerung dieser Bindung schließen, was mit der großen Zerfallsneigung des Moleküls im Einklang stehen dürfte. Die Deutung der anderen in der Tabelle aufgeführten Frequenzen macht keine weiteren Schwierigkeiten. Die stärkste Raman-Linie des Diacetylens 2183 gehört der symmetrischen C≡C-Valenzschwingung an, die antisymmetrische findet sich entsprechend im Ultraroten bei 2085. Beide Schwingungen sind kleiner als die des Dicyans. Ob nun eine schwache, von uns im Raman-Spektrum bei 2100 gefundene Linie mit $\nu_{CC}\,(a) = 2085$ identisch ist und somit wieder eine Knickung der C_4-Kette beweist, oder ob sie auf die vorhandene Verunreinigung durch Vinylacetylen zurückzuführen ist (dessen stärkste Linie bei 2098 liegt), kann leider nicht entschieden werden. Die antisymmetrische CH-Schwingung wird im Ultraroten erwartungsgemäß bei 3350 gefunden, während auffallenderweise die entsprechende symmetrische Schwingung im Raman-Spektrum nicht nachweisbar war, doch

---

[1]) In Betracht kommt noch die Deutung als dritte Winkelschwingung einer geknickten C_4-Kette. Als Vergleichsbeispiele seien erwähnt C_2H_5CN: 222, 385, 545; C_4H_{10}: 222, 319, 426; C_2H_5NC: 205, 301, 474, die somit sämtlich *drei* Winkelschwingungen der C_4-Kette zeigen. — [2]) C_4H_2: 644. C_4H_4: 625. C_4H_6: 906. C_4H_{10}: 835 bis 1050. — [3]) Siehe Anmerkung bei der Korrektur.

dürfte ihr Wert kaum von 3350 verschieden sein. Dies zeigt z. B. auch der Vergleich der im nahen Ultraroten befindlichen Absorptionen der Oberschwingungen verschiedener Acetylene, wobei die vier Moleküle C_4H_2, C_4H_4, C_2H_2 und HCN eine auffallende Übereinstimmung in der Lage der Absorptionsbanden zeigen (Tabelle 3). Nur die symmetrische CH-Deformationsschwingung ist somit — ähnlich wie beim Acetylen — im Raman-Spektrum nicht auffindbar. Ihre Größenordnung ergibt sich aber aus den beiden ultraroten Absorptionsbanden $\delta_{CH}(a) = 730$ und $\delta_{CH}(a) + \delta_{CH}(s) = 1440$ zu etwa 720.

Tabelle 3. CH-Oberschwingungen der Acetylene im Ultrarot.

	$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$	$HC{\equiv}CH$	$HC{\equiv}N$
$3\nu_{CH}+\nu_{CC}$	11 688 11 809	11 567 11 771	11 599 11 782	11 675
$4\nu_{CH}$	12 706	12 726	12 676	12 636

§ 4. Die Charakterisierung der verschiedenen Eigenschwingungen des Vinylacetylens zeigt Tabelle 4. Von den 18 Frequenzen können 3 als CH-Schwingungen des Acetylens (ν_{CH}, δ_{CH}, δ'_{CH}), 9 als solche der Vinylgruppe und 6 als Schwingungen der C_4-Kette aufgefaßt werden. Das Molekül

Tabelle 4. Eigenschwingungen des Vinylacetylens.

$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$	$3n-6$ (18)	HC-Vinylschwingungen	HC-Acetylen-schwingungen	C_4-Kette
Deformationsschwingungen senkrecht zur Molekülebene	$n-3$ (5)	$\delta'_{CH}(s)$, $\delta_{CH}(a)$ $\delta'_{CH}(r)$	δ'_{CH}	δ'_{CC}
Deformationsschwingungen in der Molekülebene . .	$n-2$ (6)	δ_{CH_2}, $\delta_{CH}(s)$, $\delta_{CH}(a)$	δ_{CH}	$\delta_{CC}(s)$, $\delta_{CC}(a)$
Valenzschwingungen . . .	$n-1$ (7)	$3\nu_{CH}$	ν_{CH}	$\nu_{C=C}$, ν_{C-C}, $\nu_{C\equiv C}$

zeigt keine Schwingungsentartung durch Symmetrie, d. h. alle 18 Frequenzen müssen voneinander verschieden sein. Von den 7 Valenzschwingungen lassen sich die drei der C_4-Kette durch das Raman-Spektrum einwandfrei festlegen: $C{\equiv}C$, $\nu_{C\equiv C} = 2098\,(10)$; $C{=}C$, $\nu_{C=C} = 1599\,(4)$ und $C{-}C$, $\nu_{C-C} = 625\,(0)$. Die Werte für die Doppel- und Dreifachbindungen zeigen dabei nichts Besonderes, dagegen scheint der Wert für die einfache Bindung erheblich erniedrigt. Von den vier CH-Schwingungen bleibt die des Acetylen-

restes bei 3300 im Ramanspektrum zwar etwas unsicher, kann aber, wie die ultraroten Absorptionsbanden unterhalb 1 μ zeigen (Tabelle 3), von diesem Wert nicht sehr verschieden sein. Die drei anderen C H-Schwingungen sind der Vinylgruppe zuzuordnen, doch konnten nur zwei gefunden werden. Bei der stärkeren (3010) dürfte es sich um die totalsymmetrische Schwingung handeln, d. h. um diejenige, bei welcher alle drei C H-Bindungen in gleicher Phase schwingen, während bei den beiden anderen nur jeweils zwei Bindungen in Phase sind und die dritte die entgegengesetzte Schwingungsphase hat. Eine nähere Charakterisierung auf Grund des Raman-Befundes ist hier nicht möglich, da sämtliche Mono- und Diderivate stets diese zwei Frequenzen als ganz charakteristische Raman-Linien fast unverändert aufweisen (bei den Chlorderivaten sind sie etwas vergrößert, vgl. Tabelle 5). Auch an der vierten Oberschwingung im nahen Ultraroten (λ 8800 Å) ist diese große Stabilität zu erkennen (Tabelle 5, letzte Spalte).

Tabelle 5. Eigenschwingungen der Vinylgruppe.

	δ_{CH} (s)	δ_{CH_2}	$\nu_{C=C}$	ν_{CH} (s)	ν_{CH} (a)	$4\nu_{CH}$
$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!=\!\overset{H}{\overset{\vert}{C}}\!-\!C\!\equiv\!CH$	1285 (1)	1397 (0)	1599 (4)	3010 (1)	3098 (0)	11 567
$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$	1271 (1)	1355 (1)	1608 (3)	3036 (5)	3134 (5)	11 576
$\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$	1270 (4)	—	1577 (4)	3070 (4)	3144 (1)	—
$\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$	1178 (5)	—	1587 (5)	3077 (10)	3162 (1/2]	11 596
$\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$	1242 (2)	—	1586 (6)	3082 (4)	—	11618
$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$	—	1342 (Ra.) 1444 (UR.)	1620	3019 (Ra.)	3107 (UR.)	11 471
$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}X\\CH_3\end{matrix}$	—	1409 (4)	1633 (8)	3050 (2)	3112 (5)	11 462 [1]

Fassen wir das C_4H_4-Molekül in Analogie zum Äthylen als eben auf, so schwingen bei fünf von den elf Deformationsschwingungen die Atome senkrecht zur Molekülebene. Der Vergleich mit C_2H_4 und analogen Verbindungen läßt die Lage dieser Frequenzen ebenso wie die der δ-Schwingungen der C_4-Kette und des Acetylenwasserstoffs (~ 700) unterhalb von 1000 cm^{-1} vermuten, so daß wir über sie nichts aussagen können, solange entsprechende Ultrarotmessungen fehlen [2]). Von den drei C H-δ-Schwingungen

[1]) X = Cl, bei $4\nu_{CH}$ X = CH_3 (i-Butylen). — [2]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Nachträglich erschien eine Arbeit von G. Glockler und H. M. Davis (Chem. Phys. **2**, 881, 1935), die neben Methyl- und Dimethyl-

des Vinyls in der Molekülebene lassen sich aber zwei im Raman-Spektrum feststellen, nämlich 1397 und 1285. Von diesen beiden läßt sich die größere eindeutig der CH_2-Gruppe zuordnen, denn sie verschwindet in sämtlichen 1, 2-Diderivaten, bleibt aber bei den 1, 1-Diderivaten bestehen. Die andere dürfte der HC=CH-Konfiguration zukommen, da sie ihrerseits in den 1, 1-Diderivaten fehlt. Sie hat in den 1, 2-trans-Derivaten fast den gleichen Frequenzwert, während die 1, 2-cis-Derivate einen etwas kleineren Wert ergeben, so daß man sie vielleicht sogar der HC=CH-trans-Konfiguration zuschreiben kann, um so mehr, als die dritte — beim Vinylacetylen noch nicht ermittelte — Frequenz auch bei den anderen Monoderivaten etwas unsicher bleibt, aber vermutlich einen Wert von etwa 1100 besitzt. Wenn somit auch beim Vinylacetylen die Schwingungsanalyse mangels geeigneter Ultrarotmessungen noch unvollständig bleibt, indem nämlich von den 18 Eigenfrequenzen nur 8 Schwingungen spektroskopisch ermittelt werden konnten, so zeigte diese Untersuchung immerhin, daß die Hauptfrequenzen der Acetylen- und der Vinylgruppe ohne nennenswerte Störungen nebeneinander nachgewiesen werden können. Das ist besonders bei den CH-Frequenzen bemerkenswert, wo die Unterschiede klein sind und Störungen sich also stärker bemerkbar machen sollten. Wir haben dieses wichtige Ergebnis, daß die Störungen nur so gering sind, ebenfalls bei zahlreichen anderen Kohlenwasserstoffen feststellen können; über diese Untersuchungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Herrn Geheimrat Bosch danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Erlaubnis, die Versuche im Werk Ludwigshafen-Oppau der I. G. Farbenindustrie ausführen zu dürfen. Herr Dr. E. Hochheim stellte uns die Einrichtungen seines Laboratoriums zur Verfügung und half uns bei der Beschaffung der Apparatur. Ihm sei auch an dieser Stelle für seine tatkräftige Unterstützung herzlichst gedankt.

Heidelberg, Januar 1935.

---

ebenfalls Vinylacetylen untersuchen. Hiernach käme für die Deutung der charakteristischen Raman-Linie 630 aller Monoderivate nur δ_{CH} (statt ν_{C-C}) in Betracht. Beim Methylacetylen werden nämlich die folgenden Raman-Linien gefunden: 336 (δ_{CC}); 643 (δ_{CH}); 929,5 (ν_{C-C}); 2183,5 ($\nu_{C\equiv C}$); 3305 (ν_{CH}), daneben die bekannten Methyllinien. Beim Vinylacetylen geben die Verfasser außer den in guter Übereinstimmung mit unseren Messungen gefundenen Linien noch die folgenden Linien unterhalb 1100 an: 219 [δ_{CC} (*a*)], 309 (δ'_{CC}), 538 [δ_{CC} (*s*)], 629 (δ_{CH} acet.), 687 (δ'_{CH} vinyl.), 928 (ν_{C-C}) und 1091 [δ_{CH} (*a*)]. Bezeichnung siehe Tabelle 4. Vollständig ungeklärt auf Grund des Raman-Spektrums bleibt die Struktur des Dimethylacetylens.

Vergleich der elektrostatischen Energien einiger Ionengitter.

Von **F. Hund** in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1935.)

1. Die elektrostatischen Energien von Ionengittern vom Typus des Rotnickelkieses, des Cuprits, β-Cristobalits und β-Tridymits, sowie einiger nicht in der Natur gefundener Typen werden berechnet. Die Regel, daß die Energie außer durch Anzahl und Ladung der Ionen im wesentlichen durch die Koordinationszahlen bestimmt ist, erweist sich als recht genau gültig. — 2. Zur Deutung der Gittertypen werden die Coulombschen Energien von Gittern der Zusammensetzung AB und AB_2 in Diagrammen dargestellt.

1. Berechnung einiger Gitterenergien. Da der in die Handbücher und Anwendungen übergegangene Wert der Energie des Ionengitters vom Cuprittyp nicht richtig ist[1]), sei hier das Ergebnis einer Neuberechnung angegeben und dazu noch einige andere bei dieser Gelegenheit berechnete Gitterenergien.

Bei Kristallgittern, die dem Idealfall des Ionengitters nahekommen, rührt der wesentliche Anteil der Energie von der Coulombschen Anziehung und Abstoßung der Ionenladungen her. Manchmal ist noch eine einseitige Polarisation der Ionen von beachtlichem Einfluß (z. B. Ionen-Schichtengitter); diese Fälle seien jetzt nicht betrachtet. Bei Gittern, die aus zweierlei Ionen A und B bestehen, können wir die Coulombsche Energie pro Molekel in der Form schreiben:

$$E = -\frac{e^2 Z_A Z_B}{r} \cdot M,$$

wo eZ_A und eZ_B die absoluten Beträge der Ionenladungen sind, r einen die Gitterdimensionen bezeichnenden Abstand bedeutet und M eine dem Gittertyp eigentümliche reine Zahl der Größenordnung 1, die „*Madelung-Zahl*" ist. Bei Gittern, deren Bau nicht durch die Symmetrieeigenschaften allein bestimmt ist, also bei Gittern mit Parametern, hängt M natürlich von den Werten der Parameter ab.

Die bequemste *Methode der Berechnung* ist wohl die von P. P. Ewald[2]). Das Potential aller übrigen Gitterpunkte

$$\mathfrak{r}_k^l = \mathfrak{r}_k + l_1\mathfrak{a}_1 + l_2\mathfrak{a}_2 + l_3\mathfrak{a}_3$$

[1]) Der übrige Inhalt der Arbeit von O. Emersleben, Phys. ZS. **24**, 73, 97, 1923 wird dadurch nicht berührt. — [2]) Vgl. z. B. den Beitrag von M. Born u. M. Göppert-Mayer im Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) XXIV/2, 2. Aufl., S. 707 ff., 1933.

(die l sind ganze Zahlen) auf einen bestimmten Gitterpunkt $\mathfrak{r}_{k'}$ wird in der Form geschrieben

$$\sum_l \sum_k{}' \frac{e Z_k}{r^l_{kk'}} = \frac{e}{a} [Z_{k'} \bar{\psi}(000) + \sum_{k \neq k'} Z_k \psi(x_k y_k z_k)].$$

Dabei ist $r^l_{kk'} = |\mathfrak{r}^l_k - \mathfrak{r}_{k'}|$, und in der Summe $\sum_k{}'$ fehlt das Glied $l_1 = l_2 = l_3 = 0$, $k = k'$; auf der rechten Seite ist a eine die Gitterdimensionen angebende Länge (z. B. $|\mathfrak{a}_1|$), und $x_k y_k z_k$ ist durch

$$\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'} = x_k \mathfrak{a}_1 + y_k \mathfrak{a}_2 + z_k \mathfrak{a}_3$$

bestimmt; $\psi(x\,y\,z)$ ist das Potential eines einfachen Gitters

$$l_1 \frac{\mathfrak{a}_1}{a} + l_2 \frac{\mathfrak{a}_2}{a} + l_3 \frac{\mathfrak{a}_3}{a}$$

von Ladungen $+1$ und einer es neutralisierenden gleichförmigen negativen Raumladung auf den Punkt

$$x \frac{\mathfrak{a}_1}{a} + y \frac{\mathfrak{a}_2}{a} + z \frac{\mathfrak{a}_3}{a};$$

$\bar{\psi}(0\,0\,0)$ ist das Potential eines solchen einfachen Gitters mit Raumladung, in dem der Punkt $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ nicht besetzt ist, auf diesen Punkt. Wenn wir $\bar{\psi}$ und die Funktion $\psi(xyz)$ für eine bestimmte Wahl der Grundvektoren $\frac{\mathfrak{a}_1}{a}\frac{\mathfrak{a}_2}{a}\frac{\mathfrak{a}_3}{a}$ kennen, so können wir leicht die Energie eines zusammengesetzten Gitters, dessen Translationseigenschaften durch $\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3$ gegeben sind, angeben; z. B. erhalten wir leicht die Energien aller regulären Gitter, wenn wir die zu den regulären Grundvektoren, also zum Würfel mit der Kante 1 (wir setzen also $\mathfrak{a} = |\mathfrak{a}_1| = |\mathfrak{a}_2| = |\mathfrak{a}_3|$) gehörige Funktion $\psi(xyz)$ und die Zahl $\bar{\psi}(0\,0\,0)$ kennen. Ewald gibt rasch konvergente Reihen zur Berechnung von ψ und $\bar{\psi}$. Für reguläre Gitter hat O. Emersleben (l. c.) eine Funktion $\Pi(xyz)$, die mit der Funktion ψ zusammenhängt[1]), das Bornsche „Grundpotential", berechnet und tabuliert. Tabelle 1 gibt die nachher gebrauchten Werte $\bar{\psi}$ und ψ für reguläre Gitter und für hexagonale Gitter mit zwei Parameterwerten an. Beim hexagonalen Gitter sind die üblichen Grundvektoren benutzt und $|\mathfrak{a}_1| = |\mathfrak{a}_2| = \mathfrak{a}$, $|\mathfrak{a}_3| = c$ gesetzt. Beim regulären Gitter ist die Bezeichnung ψ beibehalten worden,

[1]) Nach Definition ist für ganzzahlige n, p, q (es seien nicht alle p Null):

$$\Pi\left(\frac{p_1}{n}\,\frac{p_2}{n}\,\frac{p_3}{n}\right) = \frac{1}{n}\left[\bar{\psi}(000) + \sum_q{}' e^{-\frac{2\pi i}{n} pq}\ \psi\left(\frac{q_1}{n}\,\frac{q_2}{n}\,\frac{q_3}{n}\right)\right],$$

wobei $pq = p_1q_1 + p_2q_2 + p_3q_3$ ist und über alle q im Elementarwürfel der Kante n ($0 \leqq q_1 < n \ldots$) summiert wird.

bei den beiden hexagonalen Gittern ist dafür φ und χ geschrieben. Alle Funktionen bleiben ungeändert, wenn man x durch $1-x$, oder y durch $1-y$, oder z durch $1-z$ ersetzt; ψ bleibt ungeändert, wenn man die Werte von xyz permutiert; φ und χ bleiben ungeändert, wenn man x und y vertauscht. Außerdem bestehen geometrisch leicht einzusehende Beziehungen, z. B.:

$$\overline{\psi}(0\,0\,0) = 3\,\psi(0\,0\,\tfrac{1}{2}) + 3\,\psi(0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) + \psi(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}),$$
$$\psi(0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) = 2\,\psi(0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}) + 2\,\psi(\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{2}),$$
$$\psi(0\,0\,\tfrac{1}{2}) = \psi(0\,0\,\tfrac{1}{4}) + 2\,\psi(0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{2}) + \psi(\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}),$$
$$\psi(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) = 4\,\psi(\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}),$$
$$\overline{\varphi}(0\,0\,0) = \varphi(0\,0\,\tfrac{1}{2}) + 3\,\varphi(0\,\tfrac{1}{2}\,0) + 3\,\varphi(0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}),$$
$$\varphi(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}) = 3\,\varphi(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{6}\,\tfrac{1}{4}) + \varphi(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{4})$$

und andere. Die Werte ψ der Tabelle, deren xyz Vielfache von $\frac{1}{4}$ sind, sind durch Umrechnung aus den *II* gewonnen, die beiden anderen ψ-Werte und die φ- und χ-Werte sind direkt berechnet, einige der φ sind schon früher angegeben worden[1]). In ungünstigen Fällen kann die letzte angegebene Stelle um eine Einheit falsch sein.

Tabelle 1.

Reguläre Gitter		Hexagonale Gitter			
		$\gamma = \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$		$\gamma = \frac{c}{a} = 2$	
$\overline{\psi}(000) = -2{,}8373$		$\overline{\varphi}(000) = -2{,}238$		$\overline{\chi}(000) = -1.796$	
$x\,y\,z$	$\psi(x\,y\,z)$	$x\,y\,z$	$\varphi(x\,y\,z)$	$x\,y\,z$	$\chi(x\,y\,z)$
$0\,0\,\frac{1}{2}$	$-0{,}095\,93$	$0\,0\,\frac{3}{16}$	$+0{,}948$	$0\,0\,\frac{1}{4}$	$-0{,}134$
$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$	$-0{,}582\,52$	$\frac{1}{4}$	$+0{,}095_6$	$\frac{1}{2}$	$-1{,}201$
$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$	$-0{,}801\,93$	$\frac{3}{8}$	$-0{,}726$		
		$\frac{1}{2}$	$-0{,}954$		
$0\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$	$+0{,}239\,41$				
$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$	$-0{,}200\,48$	$\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0$	$+0{,}433$	$\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0$	$+0{,}876$
$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}$	$-0{,}530\,67$	$\frac{1}{8}$	$+0{,}164$	$\frac{1}{8}$	$+0{,}442$
		$\frac{1}{4}$	$-0{,}388$	$\frac{1}{4}$	$-0{,}377$
$\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}$	$+1{,}875$	$\frac{5}{16}$	$-0{,}641$	$\frac{3}{8}$	$-0{,}995$
$\frac{1}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{3}{8}$	$-0{,}480$	$\frac{1}{2}$	$-1{,}003_5$	$\frac{1}{2}$	$-1{,}213$
		$\frac{1}{3}\,\frac{1}{6}\,\frac{1}{16}$	$+1{,}244$	$\frac{1}{3}\,\frac{1}{6}\,\frac{1}{4}$	$-0{,}279$
		$\frac{1}{4}$	$-0{,}205$		
		$\frac{1}{16}$	$-0{,}935$		

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 833, 1925; siehe S. 852.

Tabelle 2.

n	Gittertyp	M	n	Gittertyp	M	$\frac{2}{3}M$
8	Cäsiumchlorid-Typ . .	1,763	8,4	Fluorit-Typ	2,519	1,679
6	Steinsalz-Typ	1,748	6,3	Rutil-Typ $\gamma = 0{,}31$	2,41	1,61
	Rotnickelkies $\gamma = 180$	$1{,}73_5$		0,29	2,38	1,59
	1,00	1,51		0,33	2,39	1,59
	1,63	1,73		Anatas-Typ (Minimum)	2,40	1,60
	2,00	1,72	4,2	Cuprit-Typ	2,221	1,481
5	$n = 5$-Typ $\gamma = 1{,}15$	1,69		β-Cristobalit-Typ . . .	2,23	1,49
	1,63	1,57		β-Tridymit (Eis)-Typ .	2,22	1,48
	2,00	1,55		β-Quarz (Minimum)[2] .	2,222	1,481
4	Zinkblende-Typ . . .	1,638	2,1	Molekel	1,750	1,167
	Wurtzit-Typ[1]	$1{,}64_1$				
3	Regulärer $n = 3$-Typ .	1,536				
	Bornitrid-Typ					
	$\gamma = 1{,}8$—$2{,}0$	1,54				
	1,63	1,53				
1	Kette	1,386				
2	Molekel	1,000				

In Tabelle 2 sind die bekannten und neugerechneten Madelung-Zahlen angegeben. Dabei ist für r der Abstand der nächsten Nachbarn gewählt; in der Spalte mit n stehen die Koordinationszahlen. Bei den Gittern AB ist außer den bekannten Typen der *Typ des Rotnickelkieses* (NiAs) angeführt[3]), bei dem die Punkte A (entsprechend Ni) bei 0 0 0 und 0 0 $\frac{1}{2}$, die Punkte B (entsprechend As) bei $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{3}{4}$ liegen. Für $\gamma = \sqrt{\frac{8}{3}}$, wo die B eine hexagonale Kugelpackung bilden, wird

$$-M = \frac{r}{a}\left[\overline{\varphi}\,(0\,0\,0) + \tfrac{1}{2}\,\varphi\,(0\,0\,\tfrac{1}{2}) + \tfrac{1}{2}\,\varphi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}) - 2\,\varphi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{4})\right].$$

Für $\gamma = 2$ wird M entsprechend durch die χ ausgedrückt, und für $\gamma = 1$ wird

$$-M = \frac{r}{a}\left[\overline{\chi}\,(0\,0\,0) + \chi\,(0\,0\,\tfrac{1}{4}) + \chi\,(0\,0\,\tfrac{1}{2}) + \chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{4}) - 2\chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{8}) - 2\chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{3}{8})\right].$$

Dabei ist

$$\frac{r}{a} = \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{\gamma^2}{16}}.$$

Aus den drei M-Werten ist eine Interpolationsformel bestimmt:

$$M = 1{,}718 + 0{,}022\,(2-\gamma) + 0{,}363\,(2-\gamma)\,(\gamma - 1{,}63);$$

[1]) Aus unseren φ-Werten folgt 1,641 ± 0,003 (vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 833, 1925). B. Grosse, ZS. f. Krist. **76**, 565, 1931 berechnet 1,640 mit vielleicht etwas geringerer Unsicherheit. — [2]) E. A. Hylleraas (l. c.) gibt die Werte von $2M$ für einige Werte der beiden Gitterparameter an. — [3]) Die in der Natur vorkommenden Gitter dieses Typs dürften allerdings vom Grenzfall des Ionengitters weit entfernt sein. — Für den Bau der Gitter vgl. etwa Strukturbericht von P. P. Ewald u. C. Hermann, ZS. f. Krist., Ergänzungsband, 1931.

sie gibt das Maximum $M = 1{,}735$ bei $\gamma = 1{,}79$. Die *Koordinationszahl* 5 läßt sich auf völlig regelmäßige Weise nicht erfüllen; genähert geht es durch ein *hexagonales Gitter* mit den Koordinaten

$$\text{A: } 0\,0\,0,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}, \qquad \text{B: } 0\,0\,\tfrac{1}{2},\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0.$$

Für $\gamma = 2/\sqrt{3} = 1{,}15$ hat jeder Punkt A fünf Nachbarn B in gleichen Abständen und umgekehrt, drei senkrecht zur Achse des Gitters und zwei in der Achsenrichtung. Der M-Wert für $\gamma = 1{,}15$ ist interpoliert aus den Werten für $\gamma = 2{,}00$; $\gamma = 1{,}63$; $\gamma = 1{,}00$; $\gamma = 0{,}82$. Für $\gamma = 2$ ist

$$-M = \frac{r}{a}\left[\bar{\chi}\,(0\,0\,0) + \chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}) - \chi\,(0\,0\,\tfrac{1}{2}) - \chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0)\right]$$

und für $\gamma = 1$:

$$-M = \frac{r}{a}\left[\bar{\chi}\,(0\,0\,0) + \chi\,(0\,0\,\tfrac{1}{2}) + 2\chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{4}) - 2\chi\,(0\,0\,\tfrac{1}{4}) - \chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0) - \chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2})\right];$$

die M-Werte für 1,63 und 0,82 sind entsprechend aus den φ zu berechnen. Wir erhalten eine Interpolationsformel

$$M = \frac{r}{a}\,[3{,}145 - 2{,}41\,(\gamma - 1) + 2{,}14\,(\gamma - 1)\,(\gamma - 0{,}817) + 1{,}16\,(\gamma - 1)\,(\gamma - 0{,}817)\,(1{,}633 - \gamma)];$$

für $\gamma = \dfrac{2}{\sqrt{3}}$ gibt sie $M = \dfrac{r}{a} \cdot 2{,}92$. Es ist ferner $\dfrac{r}{a} = \dfrac{1}{\sqrt{3}}$ für $\gamma \geqq \dfrac{2}{\sqrt{3}}$.

Es gibt ein *reguläres Gitter mit der Koordinationszahl* 3 mit den Koordinaten:

$$\text{A: } \tfrac{1}{4}\,(0\,0\,0,\ 1\,2\,3,\ 2\,3\,1,\ 3\,1\,2), \qquad \text{B: } \tfrac{1}{4}\,(2\,2\,2,\ 0\,1\,3,\ 1\,3\,0,\ 3\,0\,1),$$

wo jeder Punkt A drei mit ihm in gleicher Ebene liegende Nachbarn B hat, die ihn umgeben wie die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks den Mittelpunkt[1]). Das Gitter hat große Zwischenräume; man kann ein kongruentes Gitter hineinstecken und erhält das $n = 3$-Gitter mit den Koordinaten:

$$\text{A: } \tfrac{1}{4}\,(0\,0\,0,\ 1\,2\,3,\ 2\,3\,1,\ 3\,1\,2,\ 1\,1\,1,\ 0\,3\,2,\ 3\,2\,0,\ 2\,0\,3),$$
$$\text{B: } \tfrac{1}{4}\,(2\,2\,2,\ 0\,1\,3,\ 1\,3\,0,\ 3\,0\,1,\ 3\,3\,3,\ 0\,2\,1,\ 2\,1\,0,\ 1\,0\,2).$$

Beide haben genau gleiche Energie; es ist nämlich bei beiden

$$-M = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left[\bar{\psi}\,(0\,0\,0) + 3\,\psi\,(\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{2}) - \psi\,(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) - 3\,\psi\,(0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4})\right].$$

Wir wollen zum Vergleich auch den *Bornitridtyp* heranziehen. Die Koordinaten sind (hexagonal, A für Bor, B für Stickstoff):

$$\text{A: } 0\,0\,0,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}, \qquad \text{B: } \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2};$$

[1]) Dieses Gitter verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn C. Hermann.

daraus folgt für $\gamma = 2$:

$$-M = \frac{r}{a}\left[\bar{\chi}\,(0\,0\,0) + \tfrac{1}{2}\chi\,(0\,0\,\tfrac{1}{2}) - \chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0) - \tfrac{1}{2}\chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2})\right],$$

für $\gamma = \sqrt{\frac{8}{3}}$ gilt das Entsprechende mit den φ, und für $\gamma = 1$:

$$-M = \frac{r}{a}\left[\bar{\chi}\,(0\,0\,0) + \chi\,(0\,0\,\tfrac{1}{4}) + \chi\,(0\,0\,\tfrac{1}{2}) - \chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0) - \chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{4}) - \chi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2})\right].$$

Wir erhalten die Interpolationsformel

$$M = \frac{r}{a}\left[2{,}666 + 0{,}054\,(\gamma - 2) - 0{,}31\,(\gamma - 2)\,(\gamma - 1{,}63)\right].$$

Sie gibt mit $r = a\sqrt{3}$ das Maximum $M = 1{,}54$ bei $\gamma = 1{,}9$. Der in der Natur vorkommende Fall B N hat $\gamma = 1{,}54$ und zeigt auch dadurch, daß es nicht als Ionengitter aufgefaßt werden kann.

Bei den Gittern AB_2 ist M und $\frac{2}{3}M$ eingetragen; entsprechend einer Bemerkung von A. Kapustinsky[1]) ist $\frac{2}{3}M$ der AB_2-Gitter ungefähr gleich dem M der AB-Gitter. Zunächst sind einige bekannte Werte angegeben. Beim Rutil entsprechen die drei γ-Werte [Bezeichnung nach Bollnow[2])] dem Minimum der Energie, dem Falle einer regelmäßigen 6er Anordnung der B um das A und dem Falle einer regelmäßigen 3er Anordnung der A um das B. Die M-Werte von Rutil, Anatas und β-Quarz folgen nicht aus den Angaben der Tabelle 1, sondern sind direkt aus den Originalarbeiten entnommen[2]). Es ist dann der neue Wert des *Cuprittyps* angegeben. Die Koordinaten dieses regulären Gitters sind:

$$\text{A: } 0\,0\,0,\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}, \qquad \text{B: } \tfrac{1}{4}\,(1\,1\,1,\ 1\,3\,3,\ 3\,3\,1,\ 3\,1\,3),$$

und entsprechend ist:

$$-M = \frac{\sqrt{8}}{4}\left[\tfrac{3}{2}\,\bar{\psi}\,(0\,0\,0) + \tfrac{2}{3}\,\psi\,(0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) + \psi\,(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) - 4\,\psi\,(\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4})\right]$$

$$= \frac{3\sqrt{3}}{8}\left[\bar{\psi}\,(0\,0\,0) + \psi\,(0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2})\right].$$

Die Berechnung mit Hilfe des Grundpotentials Π ist viel umständlicher[3]).

---

[1]) A. Kapustinsky, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 257, 1933. — [2]) O. F. Bollnow, ZS. f. Phys. **33**, 741, 1925; E. A. Hylleraas, ebenda **44**, 871, 1927. — [3]) Man erhält nach Richtigstellung der Fehler in Tabelle 2 (Fortsetzung) der Emerslebenschen Arbeit in der dort gebrauchten Bezeichnung:

$$4^3\,\Psi_{2\,Cu_2O} = \frac{e^2}{2\,a}\cdot 32\,\left[6\,\Pi\,(00\tfrac{1}{2}) + 6\,\Pi\,(0\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4}) + 4\,\Pi\,(\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4}) + 6\,\Pi\,(\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{2}) + 2\,\Pi\,(\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2})\right],$$

$$\Psi_{Cu_2O} = -\frac{e^2}{2\,a}\cdot 5{,}1297$$

und daraus unseren M-Wert.

Man kann das Cupritgitter in zwei kongruente Gitter der gleichen Koordinationszahlen 4 und 2 zerlegen. Verbindet man etwa in einem Modell des Cupritgitters immer die nächsten Nachbarn durch Stäbe, so besteht es aus zwei nicht zusammenhängenden Teilen. Jeder dieser Teile stellt ein *Gitter des β-Cristobalit-Typs* dar, ein reguläres Gitter, mit den Koordinaten

A: $0\,0\,0$, $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\cap$, $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\cap$,

B: $\frac{1}{8}$ (1 1 1, 1 3 3 $\cap$, 1 5 5 $\cap$, 1 7 7 $\cap$, 3 5 7 $\cap$, 3 7 5 $\cap$).

Es wird:

$$-M = \frac{\sqrt{3}}{8}\left[\tfrac{3}{2}\,\overline{\varphi}\,(0\,0\,0) + \tfrac{9}{2}\,\varphi\,(0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) + 3\,\varphi\,(0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}) + 4\,\varphi\,(\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4})\right.$$
$$\left. + 3\,\varphi\,(\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{2}) - 4\,\varphi\,(\tfrac{1}{8}\,\tfrac{1}{8}\,\tfrac{1}{8}) - 12\,\varphi\,(\tfrac{1}{8}\,\tfrac{3}{8}\,\tfrac{3}{8})\right.$$
$$= \frac{\sqrt{3}}{8}\left[\tfrac{3}{2}\,\overline{\varphi}\,(0\,0\,0) + 6\,\varphi\,(0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) + \varphi\,(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) - 4\,\varphi\,(\tfrac{1}{8}\,\tfrac{1}{8}\,\tfrac{1}{8})\right.$$
$$\left. - 12\,\varphi\,(\tfrac{1}{8}\,\tfrac{3}{8}\,\tfrac{3}{8})\right].$$

Ein anderes Gitter mit den Koordinationszahlen 4 und 2, das sich zum Typ des β-Cristobalits verhält wie Wurtzit zu Zinkblende, ist das *β-Tridymit-Gitter* (es ist wahrscheinlich auch der Typ des Eisgitters), ein hexagonales Gitter mit den Koordinaten:

A: $0\,0\,0$, $0\,0\,\frac{5}{8}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{8}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}$,

B: $0\,0\,\frac{13}{16}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{5}{16}$, $\frac{1}{3}\,\frac{1}{6}\,\frac{1}{16}$, $\frac{1}{3}\,\frac{1}{6}\,\frac{9}{16}$, $\frac{5}{6}\,\frac{1}{6}\,\frac{1}{16}$, $\frac{5}{6}\,\frac{1}{6}\,\frac{9}{16}$, $\frac{5}{6}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{16}$, $\frac{5}{6}\,\frac{2}{3}\,\frac{9}{16}$

und

$$-M = \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}\left[\tfrac{3}{2}\,\overline{\varphi}\,(0\,0\,0) + \varphi\,(0\,0\,\tfrac{3}{8}) + \tfrac{1}{2}\,\varphi\,(0\,0\,\tfrac{1}{2}) + \varphi\,(\tfrac{1}{2}\,0\,0) + \varphi\,(\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2})\right.$$
$$+ \varphi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{8}) + \varphi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}) + \varphi\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{6}\,\tfrac{1}{4}) - \varphi\,(0\,0\,\tfrac{3}{16}) - \varphi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{5}{16})$$
$$\left. - 3\,\varphi\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{6}\,\tfrac{1}{16}) - 3\,\varphi\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{6}\,\tfrac{7}{16})\right]$$
$$= \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}\left[\tfrac{11}{6}\,\overline{\varphi}\,(0\,0\,0) + \varphi\,(0\,0\,\tfrac{3}{8}) + \tfrac{1}{6}\,\varphi\,(0\,0\,\tfrac{1}{2}) + \varphi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{8}) + \varphi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2})\right.$$
$$\left. + \varphi\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{6}\,\tfrac{1}{4}) - \varphi\,(0\,0\,\tfrac{3}{16}) - \varphi\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{5}{16}) - 3\,\varphi\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{6}\,\tfrac{1}{16}) - 3\,\varphi\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{6}\,\tfrac{7}{16})\right].$$

Die Tabelle 2 zeigt: bei Gittern mit einigermaßen gleichen Abständen der Nachbarn und angenähert regelmäßiger Anordnung, also bei Gittern, in denen sich „Koordinationszahlen" definieren lassen, *hängt die Gitterenergie im wesentlichen nur von den Koordinationszahlen ab.*

Bei der Ewaldschen Berechnung von $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2(\varphi, \chi)$ hängt φ_2 nur von der Anordnung der Gitterpunkte ab, die auf das Ergebnis noch Einfluß haben. In φ_1 geht jedoch der Bau des „reziproken" Gitters ein.

Da sich die Rechnung der Gitterenergie (durch geeignete Wahl der „Trennungsstelle") auch so ausführen läßt, daß ψ_1 sehr klein wird (ψ_2 konvergiert dann etwas schlechter), so ist zu verstehen, daß die Energie genähert nur von der Anordnung der Nachbarn abhängt; die aus der Tabelle folgende Genauigkeit dieser Regel ist aber größer, als aus dieser Betrachtung folgt.

2. *Bemerkung zur Frage der Deutung der Gittertypen.* Bei Gittern, deren Bausteine dem Ideal des kugelsymmetrischen und wenig deformierbaren Ions nahekommen, ist der Gitterbau außer durch die Ladungsverhältnisse (und damit die chemische Formel) im wesentlichen durch die Größenverhältnisse der Ionen bedingt. Das *„Modell der starren Kugeln"* (der für einander undurchdringlichen Wirkungskugeln) wurde von A. Magnus[1]) zur Erklärung der Koordinationszahlen in anorganischen Komplexverbindungen benutzt: das zentrale Ion des Komplexes hat bei genügender Ladung im energetisch günstigsten Falle (Energie ist elektrostatische Energie aus Coulombscher Anziehung) so viel Ionen um sich herum, als Wirkungskugeln bei Berührung des Zentralions Platz haben. Bei Kristallgittern fand V. M. Goldschmidt[2]) zunächst empirisch, daß das Vorkommen der verschiedenen Gittertypen an bestimmte Verhältnisse der „Ionenradien" (Radien der Wirkungskugeln) gebunden ist, insbesondere daß es bestimmte Grenzquotienten der Ionenradien sind, die die verschiedenen Gittertypen voneinander trennen. Er erklärte dies theoretisch[3]) dadurch, daß durch das Radienverhältnis die Zahl der Ionen bestimmt ist, die ein bestimmtes Ion berührend umgeben können, und daß die tiefste Energie des Gitters dann zu erwarten ist, wenn jedes Ion möglichst viel Nachbarn entgegengesetzter Ladung möglichst nahe um sich hat. L. Pauling[4]) zeigt, was für Kräfte zwischen den Ionen auf Grund der Quantenmechanik zu erwarten sind und wie sie einigermaßen durch starre Kugeln wiedergegeben werden können. Den Einfluß der nicht-Coulombschen Kräfte untersuchen genau M. Born und J. E. Mayer[5]). Durch sie werden die Gitter mit kleinen Koordinationszahlen etwas weniger ungünstig als mit den Coulombschen Kräften allein. Bei stark deformierbaren Ionen ist die Polarisierbarkeit für den Gittertyp wesentlich und gibt ganz besondere Gitterformen (Molekelgitter, Schichtengitter)[6]).

---

[1]) A. Magnus, ZS. f. anorg. Chem. **124**, 288, 1922; eine rein geometrische Betrachtung schon bei G. F. Hüttig, ebenda **114**, 24, 1920. — [2]) V. M. Goldschmidt, Skri. Norske Vid. Akad., math.-naturw. Kl. 1926, Nr. 1. — [3]) V. M. Goldschmidt, ebenda Nr. 2. — [4]) L. Pauling, Journ.. Amer. Chem. Soc. **49**, 765, 1927. — [5]) M. Born u. J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, 1932. — [6]) F. Hund, ebenda **34**, 833, 1925.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf Gitter, in denen keine wesentliche einseitige Deformation auftritt; zunächst auf *Ionengitter*. Sie sind aber auch für die *Übergangsfälle* zwischen Ionengittern und Gittern homöopolarer Bindung (wie etwa SiO_2- oder H_2O-Gitter) insofern von Bedeutung, als es dabei nur auf die Verhältnisse der Ladung der Gitterbausteine ankommt. Zu der elektrostatischen Energie tritt bei diesen Gittern natürlich noch eine von der homöopolaren Bindung herrührende Energie.

In Fig. 1 und 2 sind die Coulombschen Energien verschiedener Gittertypen auf Grund des Modells der starren Kugeln verglichen[1]). Da wir die Abhängigkeit von den Verhältnissen der Ionenradien a und b studieren wollen, schreiben wir[2])

$$E = \frac{e^2 Z_A Z_B}{a+b} \cdot \frac{a+b}{r} M = -\frac{e^2 Z_A Z_B}{a+b} \cdot f\left(\frac{a}{a+b}\right)$$

Solange sich bei dem gegebenen $a/a+b=q$ Ionen, deren Mittelpunkte kleinsten Abstand r haben, berühren können, ist $r=a+b$. Bei den AB-Gittern ohne Parameter (Cäsiumchlorid-, Steinsalztyp, den zusammengefaßten ZnS-Typen und den regulären $n=3$-Typen) erhalten wir drei Gebiete, ein mittleres, wo $r=a+b$ ist und zwei in bezug auf a und b symmetrische, wo r durch a allein oder durch b allein bestimmt ist. Beim „einfachen" $n=3$-Gitter ist das Mittelgebiet $1-\frac{1}{2}\sqrt{3} \leqq q \leqq \frac{1}{2}\sqrt{3}$, beim „doppelten" $n=3$-Gitter ist es $1-\sqrt{\frac{3}{8}} \leqq q \leqq \sqrt{\frac{3}{8}}$. Beim Rotnickelkiestyp haben wir fünf Gebiete, die wegen der ungleichen Stellung von A und B nicht in bezug auf q und $1-q$ symmetrisch liegen. Für $0 < q \leqq 1-1/\sqrt{2}$ bilden die B eine dichteste Packung sich berührender Kugeln, es ist $\gamma = \sqrt{\frac{8}{3}}$. Bei größer werdendem q berühren sich benachbarte A und B, die Berührung der B bleibt zunächst noch erhalten, bis bei $q=0{,}33$ der Wert $\gamma=1{,}79$ des Energieminimums erreicht ist. Weiterhin berühren sich nur noch die benachbarten A und B, bis $q=0{,}61$ bleibt γ konstant. Von da ab berühren sich auch A-Ionen, γ nimmt zu, bis bei $q=\sqrt{\frac{3}{7}}$ der Wert $\gamma=2$ erreicht ist und die AB-Berührung aufhört. Für $q > \sqrt{\frac{5}{7}}$ bleibt $\gamma=2$. Beim $n=5$-Gitter haben wir ebenfalls fünf Gebiete. Für $q < 1-\frac{1}{2}\sqrt{3}$ berühren sich B-Ionen in dichtester Kugelpackung, $\gamma=\sqrt{\frac{8}{3}}$; für größere q berühren sich in den Schichten benachbarte A und B, die B berühren sich innerhalb der Schichten nicht mehr, γ wird kleiner bis zum Wert $\gamma=2/\sqrt{3}$, bei dem ein

[1]) Eine Figur für die wichtigsten der AB-Gitter ist schon bei M. Born u. M. Göppert-Mayer, Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) XXIV/2, 2. Aufl., S. 734, 1933. — [2]) a kommt in der Bedeutung einer Kante der Elementarzelle jetzt nicht mehr vor.

A alle fünf Nachbarn B berührt und der von $q = 1 - 1/\sqrt{2}$ bis $q = 1/\sqrt{2}$ erhalten bleibt. Die beiden übrigen Gebiete ergeben sich aus der Symmetrie in q und $1 - q$. Beim Bornitridtyp (A statt Bor, B statt N) schließlich haben wir vier Gebiete. Für $0 < q \leqq 1 - \frac{1}{2}\sqrt{3}$ wird jedes B von acht anderen B berührt, es ist $\gamma = 2$. Für $1 - \frac{1}{2}\sqrt{3} < q < 0{,}18$ ist $2 > \gamma > 1{,}9$. Für $0{,}18 \leqq q < 1$ ist $\gamma = 1{,}9$, wir haben das Energieminimum; für $1 - \frac{1}{2}\sqrt{3} \leqq q \leqq \frac{1}{2}\sqrt{3}$ berühren sich benachbarte A und B. Die Energie wäre im Maßstab der Fig. 1 von der des regulären „einfachen" $n = 3$-Typs kaum zu unterscheiden. In der Fig. 1 ist noch die Energie der linearen Kette und die der Molekel eingetragen, die der Molekel einmal ohne Polarisation der Ionen, einmal mit der Polarisierbarkeit $\frac{1}{2}a^3$ und $\frac{1}{2}b^3$. Die empirischen Verhältnisse sind qualitativ damit im Einklang.

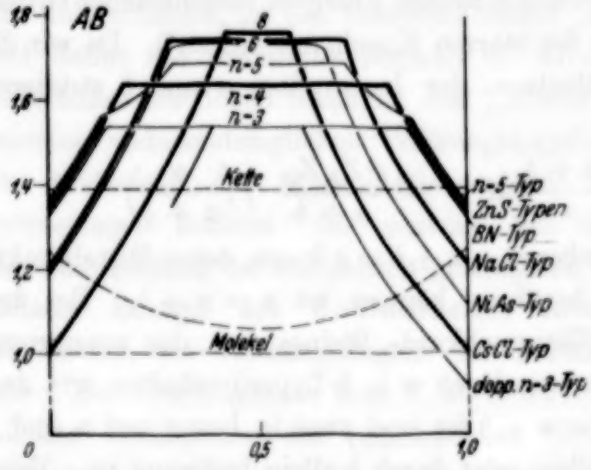


Fig. 1. Vergleich der AB-Ionengitter.

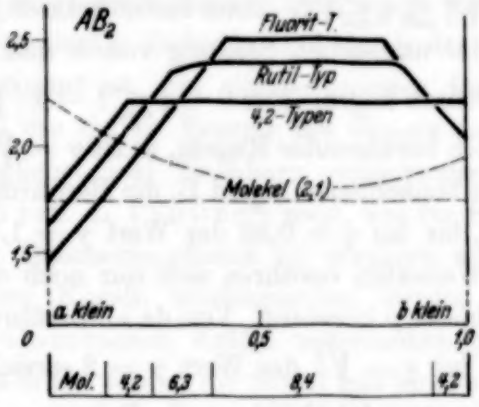


Fig. 2. Vergleich der AB_2-Ionengitter.

In Fig. 2 ist der Vergleich für die AB_2-Gitter durchgeführt. Bei Fluorit und den praktisch nicht verschiedenen (4, 2)-Typen haben wir drei Gebiete. Beim Rutil haben wir fünf Gebiete. Beim β-Quarz liegen die Verhältnisse etwas verwickelt: es gibt ein großes Gebiet $0{,}21 \leqq a/a + b \leqq 0{,}99$, wo die Parameter des Energieminimums möglich sind; die Veränderungen für größere oder kleinere a sind aber so geringfügig bis $a/a + b = 0{,}184$ herunter, daß die Kurve in der Fig. 2 von der der anderen (4, 2)-Typen kaum zu unterscheiden wäre. Die Molekel AB_2 ist zugefügt mit den Werten 0 und $\frac{1}{2}a^3$, $\frac{1}{2}b^3$ der Polarisierbarkeit; für kleine a ist die Molekel bei Berücksichtigung der Polarisierbarkeit gewinkelt. Für die Stoffe AB_2

zeigt Fig. 2 fünf Fälle (wenn wir das schmale Gebiet, wo Rutil- und Fluorittyp fast gleiche Energie haben und stabiler als die (4, 2)-Typen sind, weglassen). *Mit zunehmender Größe des* A-*Ions wird durchlaufen*: *Molekel*, 4, 2-*Typ*, *Rutiltyp*, *Fluorittyp*, 4, 2-*Typ* in qualitativer, weitgehend sogar quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung; vgl. etwa die Reihe CO_2, SiO_2, TiO_2, ZrO_2. Durch die neugerechneten M-Werte der (4, 2)-Gitter ist die Möglichkeit gegeben, auch Eis und Cu_2O (Ion B ist klein) einzureihen.

Wenn wir feststellen, daß ein empirisch gefundener Gittertyp bei den betreffenden Ionenradien nicht der nach unserem Diagramm stabilste oder einer der genähert stabilsten ist, so werden wir annehmen, daß eine von der Ionenbindung verschiedene Bindungsart vorliegt. BN, dessen empirischer Parameter größer ist als der gerechnete, dürfte als Valenzgitter anzusehen sein. Andererseits finden wir in vielen Fällen, wo wir aus anderen Gründen mindestens Übergangsfälle zwischen Ionenbindung und homöopolarer Bindung annehmen (H_2O), noch Übereinstimmung mit unserem Diagramm.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut der Universität.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG).

Das Potential von Schlitzblende und Lochblende.

Von **Walter Henneberg** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1934.)

Das Potential von Schlitz- und Lochblende wird für die wichtigsten Fälle graphisch und modellmäßig dargestellt.

Das Potentialfeld der *Schlitz*blende (unendlich langer Spalt) zu finden, ist eine einfache Aufgabe der konformen Abbildung. Aus diesem Grunde dürfte es auch schwierig sein, die erste Literaturstelle anzugeben, in der die Aufgabe behandelt wird, da die Potentialfunktion in der Funktionentheorie — allerdings ohne Hinweis auf diese Anwendungsmöglichkeit — oft behandelt wurde[1]).

Das Potential der *Loch*blende (Kreisloch) ist aus der Strömungslehre bekannt und steckt implizit bereits im Strömungspotential eines dreiachsigen Ellipsoids, das z. B. von Green[2]) berechnet wurde. Die von H. Cremer nach dieser Methode explizit aufgestellten nicht veröffentlichten Formeln liegen den graphischen Darstellungen des Lochblendenfeldes, die von Glaser[3]) gegeben wurden, zugrunde. Eine andere Ableitung, ergänzt durch graphische Darstellungen, hatte Ollendorff[4]) gegeben; eine besonders einfache und übersichtliche Ableitung findet sich bei Brüche und Scherzer[5]).

Infolge der Entwicklung der geometrischen Elektronenoptik haben nun die Loch- und Schlitzblenden, die die einfachsten elektronenoptischen Linsen darstellen, erhöhte Bedeutung gewonnen. Da die bisher genannten Zeichnungen des Potentialfeldes der Lochblende zum Teil fehlerhaft[6])

---

[1]) Eine Ableitung findet sich z. B. bei E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik. Berlin 1934. Kap. [II, 11]. — [2]) G. Green, Papers 1833, S. 315. — [3]) A. Glaser, ZS. f. techn. Phys. **13**, 549, 1932. In Fig. 5 dieser Arbeit ist die äußerste Potentiallinie (0,1) infolge wiederholten Umzeichnens etwas ungenau geworden. Ihr Verlauf sollte im Prinzip dem der anderen Potentiallinien ähnlich sein. Eine verbesserte Darstellung dieser Linie findet sich in einer Neuzeichnung dieser Figur, die in einer demnächst in der ZS. f. techn. Phys. erscheinenden Arbeit von A. Glaser u. W. Henneberg gegeben werden soll. — [4]) F. Ollendorff, Potentialfelder der Elektrotechnik. Berlin 1932. S. 295. — [5]) A. a. O., Kap. [II, 13]. — [6]) Der Fehler in Ollendorffs Fig. 201 ist zwar bei Brüche und Scherzer richtiggestellt, die falsche Zeichnung steht aber wieder bei M. Knoll u. J. Schloemilch, Arch. f. Elektrot. **28**, 507, 1934.

sind, zum Teil nicht in der heute wünschenswerten Größe wiedergegeben sind, wollen wir nach neuer Berechnung Zeichnungen der Felder von Schlitz- und Lochblende bringen und einander gegenüberstellen. Dabei beschränken wir uns auf die für die Elektronenoptik wichtigsten Fälle, während wir eine genauere Diskussion der Felder an anderer Stelle geben wollen[1]).

a) Analytische Darstellung des Potentialfeldes[2]). Das Potential φ der *Schlitzblende* ist gegeben durch

$$\left.\begin{aligned}\varphi_S(x,y) &= \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{Re}\,[(\mathfrak{E}_1-\mathfrak{E}_2)\sqrt{r_0^2+\zeta^2}-(\mathfrak{E}_1+\mathfrak{E}_2)\,\zeta]\\ &= \frac{1}{\sqrt{8}}[(\mathfrak{E}_1-\mathfrak{E}_2)\sqrt{r_0^2+x^2-y^2+\sqrt{(r_0^2+x^2-y^2)^2+4x^2y^2}}-\sqrt{2}\,(\mathfrak{E}_1+\mathfrak{E}_2)\,x].\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Dabei bedeutet r_0 die halbe Öffnung der Schlitzblende, die mit den Teilen $|y| \geqq r_0$ der y–z-Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems x, y, z zusammenfällt ($\zeta = x + iy$). Die Abkürzung $\mathfrak{Re}\,[q]$ bedeutet den reellen Teil von q. Wenn dann die Quadratwurzel der ersten Zeile positiv genommen wird[3]), stellen $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ die Feldstärken in großer Entfernung von der Blende (für große negative bzw. positive x) dar.

Für die Anwendungen in der Elektronenoptik ist das Potential auf der Achse wichtig: Zur Berechnung der Linseneigenschaften eines Systems interessiert vorwiegend der Verlauf achsennaher Strahlen und daher auch das Achsenpotential. Im Falle der Schlitzblende wird das Potential auf der Achse ($y = 0$):

$$\varphi_S(x,0) = \tfrac{1}{2}[(\mathfrak{E}_1-\mathfrak{E}_2)\sqrt{r_0^2+x^2}-(\mathfrak{E}_1+\mathfrak{E}_2)\,x]. \quad (2)$$

Das Potential der *Lochblende* dagegen ist gegeben durch

$$\left.\begin{aligned}\varphi_L(z,r) &= \frac{1}{\pi}(\mathfrak{E}_1-\mathfrak{E}_2)\,|z|\left(\operatorname{arc\,tg}\mu+\frac{1}{\mu}\right)-\frac{1}{2}(\mathfrak{E}_1+\mathfrak{E}_2)\,z\\ \text{mit}\quad \mu &= \frac{1}{r_0}\,\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{z^2+r^2-r_0^2+\sqrt{(z^2+r^2-r_0^2)^2+4z^2r_0^2}}\geqq 0.\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Hier bedeutet r_0 den Radius der Blendenöffnung; die Blende liegt im Bereich $r \geqq r_0$ der r–ψ-Ebene eines Zylinderkoordinatensystems z, r, ψ. $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ sind wieder die Feldstärken für große negative bzw. positive

[1]) A. Glaser u. W. Henneberg, erscheint demnächst in der ZS. f. techn. Phys. — [2]) Vgl. z. B. Brüche-Scherzer, a. a. O., Kap. [II, 11] und [II, 13]. Ein Vorzeichenfehler in Gleichung (25) wurde verbessert. — [3]) Die innere Quadratwurzel der zweiten Zeile muß ohnehin positiv sein, damit φ reell ist.

Werte von z. Auf der Achse ($r = 0$) wird $\mu = z/r_0$, und das Potential nimmt die Form an:

$$\varphi_L(z,0) = \frac{1}{\pi}(\mathfrak{E}_1 - \mathfrak{E}_2)\, r_0 \left(\frac{|z|}{r_0} \operatorname{arc\,tg} \frac{|z|}{r_0} + 1\right) - \frac{1}{2}(\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2)\, z. \quad (4)$$

b) Graphische Darstellung der Potentialfelder. In Fig. 1a geben wir zunächst den Verlauf der Potentiallinien der *Schlitzblende* für den Fall

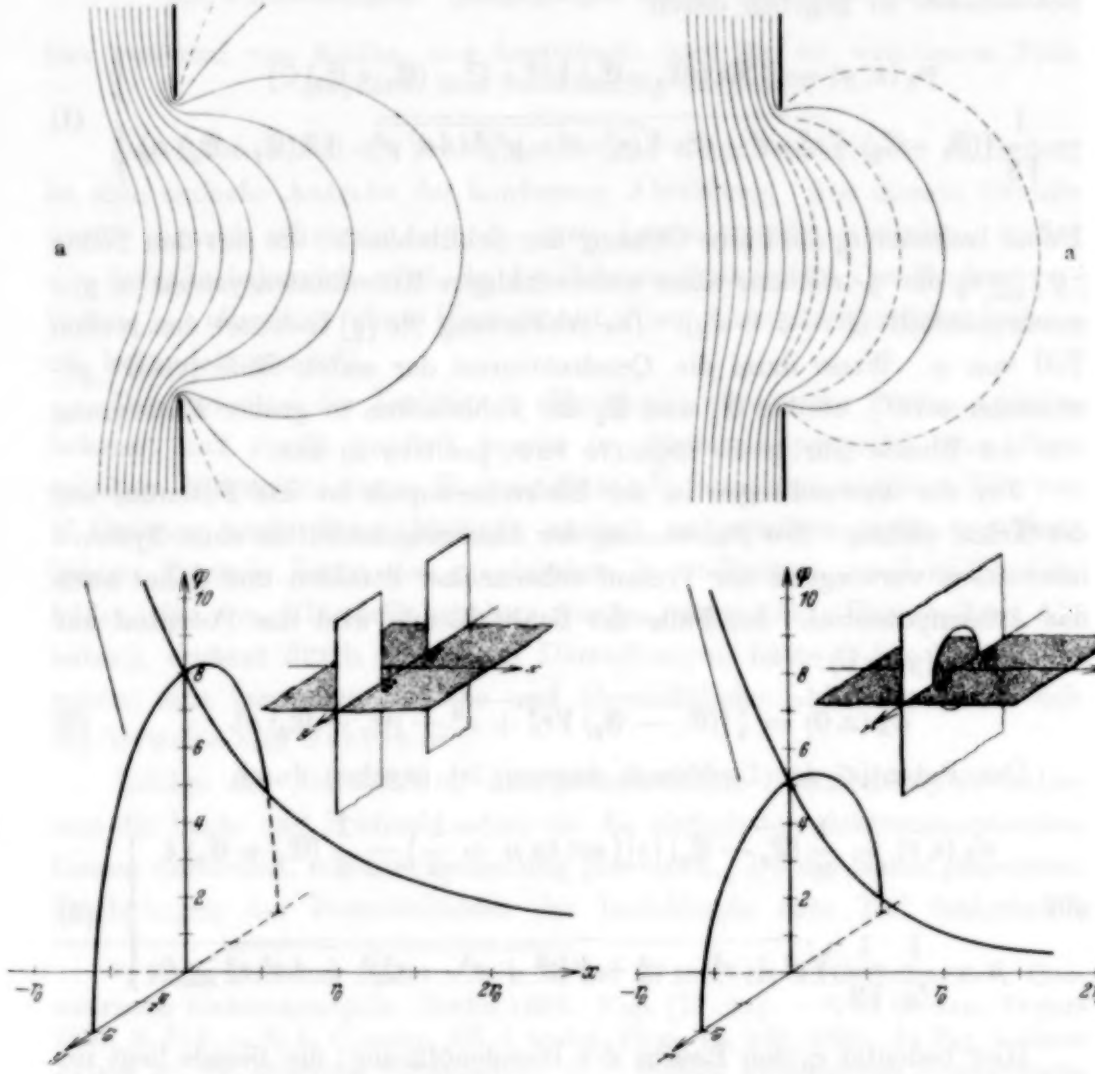


Fig. 1. Potential der Schlitzblende.
Fig. 2. Potential der Lochblende.
($\mathfrak{E}_1 \neq 0$, $\mathfrak{E}_2 = 0$).
a) Potentialfeld.
b) Verlauf des Potentials in der Achse und im Diagonalschnitt der Blendenebene (vgl. Nebenfigur).

wieder, daß auf einer Seite der Blende feldfreier Raum ist ($\mathfrak{E}_1 \neq 0$, $\mathfrak{E}_2 = 0$), Fig. 1b zeigt den Verlauf des Potentials auf der Achse nach (2) und in der Blendenebene, wobei das Potential φ als dritte Koordinate über der

in der Nebenfigur schraffierten x–y-Ebene dargestellt ist. Die gerade Linie in Fig. 1b deutet an, wie das Potential in Abwesenheit der Blende verlaufen würde.

In Fig. 2a und b haben wir dieselben Größen für die *Lochblende* dargestellt und das Feld ebenso groß gewählt wie bei der Schlitzblende Fig. 1. Ein Vergleich der Fig. 1 und 2 zeigt sofort den sehr viel größeren Durchgriff des Potentials bei der Schlitzblende, der in der Größe des Potentials in der Mitte der Öffnung ($x = y = 0$ bzw. $z = r = 0$) zum Ausdruck kommt.

Für die Berechnung läßt sich Gleichung (3) in diesem Falle in eine bequemere Form bringen:

$$\varphi_L = -\frac{1}{\pi}\,\mathfrak{E}_1\left(\mu \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\mu} - 1\right)\frac{z}{\mu}, \quad \begin{cases} 0 \leqq \operatorname{arc\,tg} \leqq \pi, \\ z/\mu \geqq 0. \end{cases}$$

Jetzt kann man sich das Potential vorgeben und zu beliebigem z/μ den zugehörigen Wert von μ berechnen[1]); aus z/μ und μ gewinnt man die entsprechenden Werte von z und r:

$$z = \frac{z}{\mu}\cdot\mu, \quad r = \sqrt{1+\mu^2}\,\sqrt{r_0^2 - \frac{z^2}{\mu^2}}.$$

So ist es möglich, das Potentialfeld ohne Interpolationen zu zeichnen.

Will man das Potential als Höhe über der z–r-Ebene darstellen, wie es in Fig. 2b für die z- und die r-Achse durchgeführt wurde, und zwar

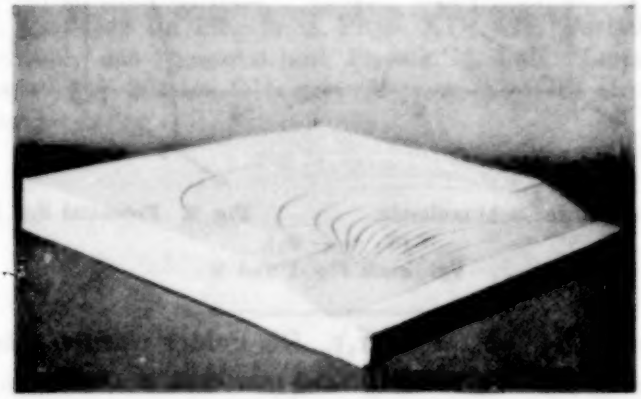


Fig. 3. Modell der Lochblende.

so, daß Elektronen dieses Potentialgebirge wie Kugeln herabrollen, das also einer Höhe negatives, einem Tale positives Potential entsprechen, so

[1]) Dabei leistet die bei Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 2. Auflage, Leipzig 1933 angegebene Tabelle für $\operatorname{tg} x/x$ gute Dienste.

gelangen wir in dem Falle, daß das Feld die Elektronen gegen die Blende zu verzögert (Sammellinse)[1]), zu dem in Fig. 3 wiedergegebenen Modell der Lochblende[2]).

In den Fig. 4 und 5 sind die Potentialfelder der Schlitz- und Lochblende gezeichnet für den Fall, daß auf beiden Seiten entgegengesetzt

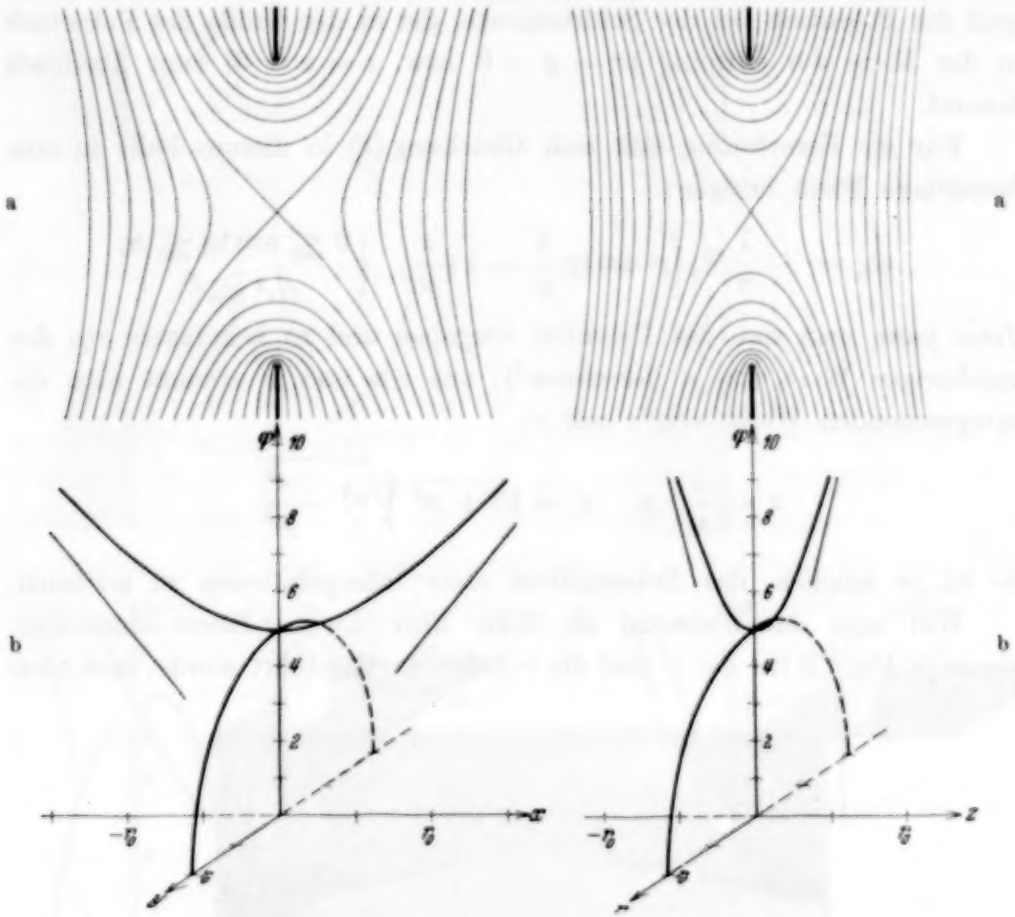


Fig. 4. Potential der Schlitzblende. Fig. 5. Potential der Lochblende.
($\mathfrak{E}_2 = -\mathfrak{E}_1$).
Vgl. auch Fig. 1 und 2.

gleiche Felder herrschen ($\mathfrak{E}_2 = -\mathfrak{E}_1$). Die Felder wurden jetzt so gewählt, daß in der Mitte der Blenden ($x = y = 0$ bzw. $z = r = 0$) gleiches Potential herrschte. Im Einklang mit der Bemerkung bei Fig. 1 und 2 ist nun das

[1]) Der andere Fall, in dem die Elektronen zur Blende hin beschleunigt werden (Zerstreuungslinse), ist bei Brüche-Scherzer, a. a. O., Fig. 66, dargestellt. Im Fall der Sammellinse bildet sich in der Blende eine Mulde, im Fall der Zerstreuungslinse ein Grat aus. — [2]) Für die Herstellung des Modells und die Ausführung der hier erforderlichen Umzeichnungen bin ich Frl. Dipl.-Ing. L. Odrich zu Dank verpflichtet.

Feld bei der Schlitzblende wesentlich kleiner als bei der Lochblende. Eine neue Berechnung war nicht nötig, da z. B. das Potentialfeld der Fig. 5 durch graphische Überlagerung eines Feldes $\varphi' = \mathfrak{E}' z$ mit geeignetem $\mathfrak{E}'$ aus dem der Fig. 2 hervorgeht. Es fällt sofort ein wesentlicher Unterschied zwischen den Fig. 4 und 5 auf: Im Sattelpunkt bilden die Potentiallinien bei der Schlitzblende mit der Achse einen Winkel von 45^0, bei der Lochblende einen Winkel von arc tg $\sqrt{2} = 54^0\,44'$. Während sich die Potentiallinien im ersten Falle also unter 90^0 schneiden, tun sie dies im zweiten unter $70^0\,32'$. Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich sehr einfach aus der Potentialgleichung $\Delta\varphi = 0$ ableiten, indem man nur die Symmetrieeigenschaften im Sattelpunkt berücksichtigt[1]).

Nachtrag bei der Korrektur. In der Einleitung wurde versucht, eine nach Möglichkeit einwandfreie Zusammenstellung der vorhandenen Literatur zu geben. Dabei wurde jedoch wie auch von anderen Autoren eine Arbeit von T. C. Fry, Amer. Math. Monthly **39**, 199, April 1932, übersehen, die jüngst von L. H. Bedford zitiert wurde. Fry hat das Potentialfeld der Lochblende in der gleichen einfachen Weise wie Scherzer gefunden und auch den Verlauf der Potentiallinien für einerseits feldfreien Raum (entsprechend unserer Fig. 2a) dargestellt. Ferner gibt er die Lösung der Potentialgleichung für die bekannte Anordnung von Davisson und Calbick an, bei der ein gerader Kreiszylinder mit achsenparallelem Spalt (Schlitz) einen in seiner Achse angebrachten Glühdraht umschließt.

[1]) Vgl. F. Kottler im Handb. d. Phys. XII, 422, Berlin 1927, oder auch G. Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik, 2. Aufl., Leipzig 1934, S. 645. Die „Lochblende" Fig. 201 bei Ollendorff (a. a. O.) stellt also im wesentlichen eine Schlitzblende dar.

Ein neues Drehprismenverfahren zur photographischen Ermittlung der Dispersion.

11. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen[1]).

Von **Peter Wulff** und **Thomas F. Anderson** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Januar 1935.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man die Dispersion eines Prismas im Sichtbaren und Ultravioletten mit einer Hohlspiegeloptik aus einer einzigen photographischen Registrierung bestimmen kann. Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, daß jede reell abgebildete Spektrallinie infolge kontinuierlicher Drehung des Prismas während der Aufnahme einmal durch ihr Minimum der Ablenkung wandert und dort eine scharfe Kante im Photogramm hinterläßt. Es wurden nach diesem Verfahren Kontrollmessungen an Quarz und KCl vorgenommen und neue Messungen am CsCl ausgeführt und Genauigkeiten von einer Einheit der 4. Dezimale im Brechungsindex erreicht.

1. Einleitung.

Im Rahmen der „Refraktometrischen Untersuchungen“ [2]), und zwar speziell derjenigen an kristallisierten Stoffen erschien es sehr erwünscht, die Untersuchung der Lichtbrechung, die bisher hauptsächlich im sichtbaren Teil des Spektrums durchgeführt worden war, auch ins Ultraviolett auszudehnen. Eine, hinsichtlich Vorbehandlung des zu untersuchenden Materials so einfache Methodik, wie die interferometrische Prüfung der Übereinstimmung der Brechungsindizes von Kristall und Einbettungsflüssigkeit (vgl. 1, 2 und 3) ist wegen ihrer visuellen Natur und wegen der Undurchlässigkeit der meisten Einbettungsflüssigkeiten für ultraviolettes Licht leider nur im sichtbaren Gebiet zu gebrauchen. So ist man für das Ultraviolett auf die Herstellung von Prismen mit polierten Flächen angewiesen. Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß man dabei keineswegs an die ursprünglich von F. F. Martens[3]) eingeschlagene Methodik gebunden ist, die nicht nach dem Prinzip des Minimums der Ablenkung arbeitet und infolgedessen die Kenntnis der Winkel zwischen Prismenfläche

---

[1]) Zugleich XLI. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen“. Die früheren hier zitierten Mitteilungen werden im folgenden mit Ziffern angegeben. Diese beziehen sich auf folgende Arbeiten: 1. P. Wulff, ZS. f. Elektrochem. **34**, 611, 1928, zugleich VI. 2. Derselbe, ZS. f. Krist. **77**, 61, 1931, zugleich XV. 3. Derselbe u. A. Heigl, ebenda, S. 84, zugleich XVI. 8. Derselbe u. D. Schaller, ebenda **87**, 43, 1934, zugleich XXVII. 10. P. Wulff, ZS. f. phys. Chem. (B) **25**, 177, 1934, zugleich XXXVIII. — [2]) Eine Zusammenstellung der „Refraktometrischen Untersuchungen“ von K. Fajans und Mitarbeitern findet sich am Anfang der XXX. Mitteilung, ZS. f. phys. Chem. (B) **24**, 103, 1934. — [3]) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 604, 1901.

und einfallendem Strahl, sowie einer Reihe weiterer Apparaturkonstanten zur Voraussetzung hat.

2. *Grundlage des Verfahrens.*

Die Ermittlung der Dispersion eines Prismas durch eine einzige photographische Aufnahme ist bei Spektrographen mit Quarzlinsen unmöglich, weil bei notwendigerweise schiefgestellter und insbesondere meist noch gekrümmter Aufnahmeschicht einerseits die Ermittlung von Winkel und Abstand eines jeden Bereiches der Aufnahmeschicht zur optischen Achse des abbildenden Systems schwierig ist, andererseits die Dispersion der Linsen im Kollimator eine Parallelrichtung der Strahlen bestenfalls nur weniger Wellenlängen ermöglicht. Alle durch Linsendispersion bedingten Schwierigkeiten fallen bei Gebrauch von Hohlspiegeln fort. Man muß aber bei feststehendem optischen System auch in diesem Falle noch den Einfallswinkel des Lichtes ins Prisma, dessen brechenden Winkel, sowie mehrere Apparaturkonstanten (z. B. des Schichtträgers Entfernung und Winkel zum abbildenden Spiegel) kennen.

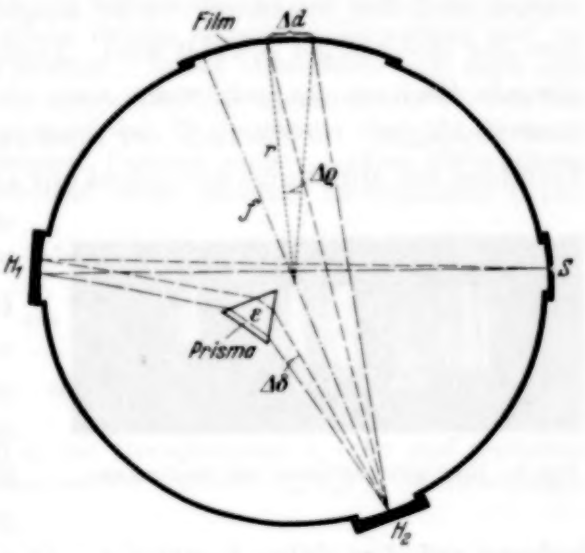


Fig. 1. Grundriß der spektrographischen Anordnung.

Die Zahl dieser zum Teil schwer zu ermittelnden Konstanten kann man (unter gleichzeitiger Vereinfachung der Auswertung der Aufnahmen) auf eine einzige vermindern, wenn man den Objektivspiegel H_2 mit seinem Mittelpunkt auf der Peripherie eines Kreises vom Durchmesser seiner Brennweite f (in Fig. 1 strichpunktiert) tangential anordnet. Dann werden alle unter beliebigem (kleinem) Einfallswinkel in den sphärischen Hohlspiegel parallel einfallenden Strahlen in erster Näherung je nach der Wellenlänge in einem Brennpunkt auf der Peripherie des Kreises vereinigt.

Gelingt es, jede Spektrallinie in Minimumstellung zu photographieren (vgl. weiter unten), so ergeben die (durch Division mit dem Durchmesser des Kreises) errechneten Winkelwerte die Änderungen des Austrittswinkels aus dem Prisma für die verschiedenen monochromatischen, zuerst parallelen und dann vom reflektierenden Spiegel H_2 (in Fig. 1) konvergent gemachten

Strahlenbündel. Wenn man also den Objektivspiegel und einen photographischen Film entsprechend der schematischen Fig. 1 anordnet, erhält man ein Spektrogramm, in dem die ausgemessenen Abstände der Spektrallinien nach Division durch die Brennweite des Hohlspiegels, des einzigen apparativen Parameters, die Änderungen der Ablenkungswinkel mit der Dispersion ergeben.

Man macht sich das leicht klar, wenn man an Stelle des Strahlenbündels die geometrischen Verhältnisse jedes im Mittelpunkt des Hohlspiegels reflektierten Strahles für beliebige Wellenlängen zur Konstruktion der reellen Spaltbilder auf der Photoschicht benutzt, wie das für zwei Strahlen, die verschiedenen Wellenlängen angehören sollen (verschieden lang gestrichelt), in Fig. 1 ausgeführt ist. Dabei ist, wenn man vom Einfluß der Dispersion und des brechenden Winkels absieht, rein geometrisch zu erwarten, daß das Spektrum um so ausgedehnter ist, je größer das Prisma bzw. der Hohlspiegel gewählt wird. Doch sind der Vergrößerung des Hohlspiegels Grenzen gesetzt, wenn man eine gute Abbildung und einfache Gesetzmäßigkeit für die Lage der Spektrallinien erzielen will. Um nun das Verfahren des Minimums der Ablenkung anwenden zu können, ist es bei feststehender Photoschicht und Spiegelkollimatoreinrichtung (Spalt S und Hohlspiegel H_1 und H_2) nur notwendig, das Prisma sich drehen zu lassen, wobei jede in der Brennfläche des Spiegels H_2 abgebildete Spektrallinie einen Hin- und Hergang bis zum Minimum ihrer Ablenkung auf dem Film beschreibt. Diese Hin- und Hergänge bewirken auf dem Film ein breites Belichtungsband, das aber, wie die Reproduktion einer Aufnahme in Fig. 2 (Cd-Funken zwischen 3404 und 2265 Å) zeigt, scharfe, exakt vermeßbare Kanten besitzt. In den Winkelstellungen des Minimums der Ablenkung nämlich hält sich jede Spektrallinie bei ihrer Wanderung am längsten auf, und erzeugt also in diesem Umkehrpunkt die stärkste Schwärzung innerhalb des überall geschwärzten Belichtungsbandes. Ist nun für *eine* Wellenlänge der Brechungsindex des Prismas bekannt, so kann mit Hilfe des brechenden Winkels desselben leicht der Ablenkungswinkel berechnet werden. Unter Bezugnahme auf diesen einen bekannten Absolutwert ermöglichen dann die scharfen Kanten im Spektrogramm die Auswertung der gesamten Dispersion, die somit durch *eine einzige Aufnahme* bestimmt werden kann.

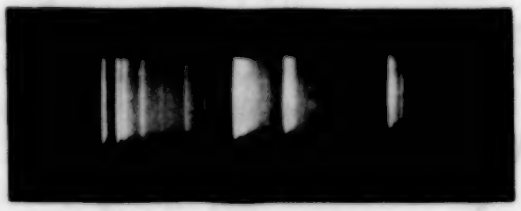


Fig. 2. Drehspektrogramm des Cd-Funkens.

Die hier beschriebene Anordnung ist besonders für die Ermittlung von Ultraviolettdispersionen geeignet, wenn einer oder mehrere Brechungsindizes des betreffenden Prismas im Sichtbaren gemessen worden sind, was auf die bekannte Weise nach dem Verfahren des Minimums der Ablenkung mit einem Spektrometer sehr genau möglich ist oder aber, wie in der vorliegenden Arbeit, nach dem vom Verfasser angegebenen interferometrischen Verfahren (vgl. 1 und 2) durchgeführt werden kann.

Bezeichnen wir also mit $(d_2 - d_1) = \Delta d$ den ausgemessenen Abstand zweier Spektrallinien auf dem Film und mit f die Brennweite des Hohlspiegels H_2, so ergibt sich für die Änderung des Ablenkungswinkels von Spektrallinie zu Spektrallinie

$$\delta_2 - \delta_1 = \frac{d_2 - d_1}{f}. \tag{1}$$

Die Ermittlung von f wird wegen der Schwierigkeit einer exakten Abstandsmessung vom Hohlspiegelmittelpunkt zur Filmoberfläche am besten durch Auswertung eines Spektrogramms von einem Prisma bekannter Dispersion und bekanntem brechenden Winkel bewerkstelligt. Dabei eliminieren sich auch alle auf eventuelle Schrumpfung des photographischen Bildträgers zurückzuführenden, allerdings sehr kleinen Fehler, wenn man das Photogramm, das zur Eichung diente, mit dem des zu untersuchenden Prismas einer gleichen Behandlung während des Entwickelns unterwirft und unter gleichen Bedingungen (Luftfeuchtigkeit!) untersucht.

Die Berechnung erfolgt nach der bekannten Formel:

$$n = \frac{\sin\frac{\varepsilon + \delta}{2}}{\sin\frac{\varepsilon}{2}}, \tag{2}$$

wo für δ einmal aus dem bekannten n_0 der Bezugswinkel δ_0 folgt und weiterhin aus den so in ihrem Absolutwert anzugebenden Winkeln δ_1, δ_2 ... die Brechungsindizes n_1, n_2 ...

3. Beschreibung der Apparatur und Angaben über die erreichbare Genauigkeit.

Entsprechend der der Fig. 1 zugrunde liegenden Anordnung von Spiegeln und Schichtträger auf einem Zylindermantel wurde ein starkwandiger Aluminiumtopf sorgfältig genau zylindrisch abgedreht, mit einer zentrischen Bohrung für die Drehachse, welche die Rotation des Prismas vermittelt, und mit seitlichen Bohrungen für die Spiegelträger versehen. Als Hohlspiegel (Durchmesser = 28 mm) kamen solche aus Glas mit Hochheimscher Verspiegelung zur Verwendung. Sie waren in Messingrohren so gefaßt, daß die Fokussierung von außen her vorgenommen werden konnte. Der Film wurde an die Wand des Topfes gelegt, die einen den Zylindermantel in einem Winkel von etwa 60° aussparenden Schlitz für die Belichtung besaß. Für den Spalt und die Spiegel wurden auch noch Verschiebungsmöglich-

keiten in der Peripherie des Zylindermantels vorgesehen, um sie justieren zu können, insbesondere konnte der Spiegel H_2, um eine Anpassungsmöglichkeit an Prismen mit verschiedenem brechendem Winkel zu haben, sehr beträchtlich verschoben werden.

Fig. 3 zeigt die Apparatur im Vertikalschnitt, gelegt durch Spalt S und Kollimationsspiegel H_1. Das Uhrwerk U dreht die Achse mit einer Umdrehung in der Stunde, und durch Zahnräder wird die Drehung auf den Prismenträger T im Verhältnis 5 : 1 übertragen. Die Verlangsamung der Drehung ist nötig, um eine durch den ruckweisen Gang des Uhrwerks bedingte Kannellierung des Belichtungsbandes, die zu Täuschungen führen kann, zu vermeiden. Ein Holzdeckel D mit Thermometer Th verschließt das somit gleichzeitig als photographische Kamera dienende Spektrometer.

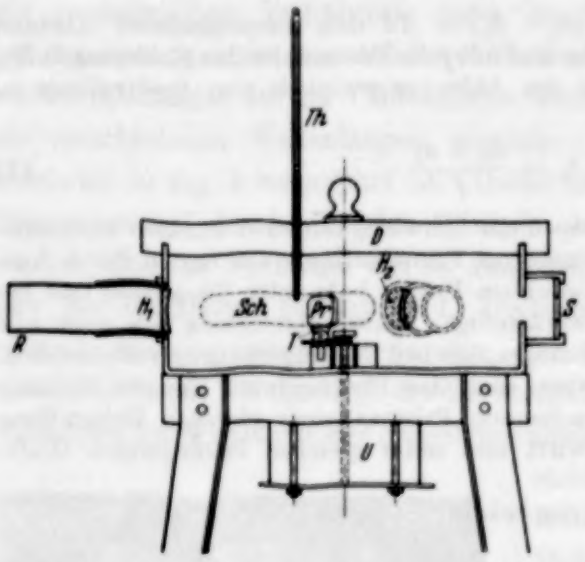


Fig. 3. Querschnitt durch den Spektrographen.

Zur Festlegung des Abstandes f vom Mittelpunkt des Hohlspiegels H_2 bis zur Filmoberfläche wurde zuerst eine provisorische Einstellung mittels eines Abstandsmaßes und danach die Scharfeinstellung der Spektrallinien auf dem Film vorgenommen, wobei ausschließlich die Stellung des Kollimationshohlspiegels H_1 verändert wurde. Aus der Lage des Minimums der Ablenkung für mehrere Spektrallinien mit einem Prisma bekannten brechenden Winkels haben wir sodann f mit einer Sicherheit von 0,2 mm berechnet. Es ergab sich in unserer Apparatur $f = 253{,}5$ mm. Dieser Wert stimmte mit der Brennweite des Spiegels H_2 innerhalb der Sicherheit, mit der diese zu ermitteln war, überein und entspricht dem Durchmesser des Zylindermantels, auf den der Film aufgelegt wird. Die Genauigkeit, mit der die Brechungsindizes nach der hier beschriebenen Methode bestimmt werden können, hängt zunächst von der Absolutgenauigkeit des Brechungsindex n_0 ab, von dem zur Ermittlung von δ_0 ausgegangen wird. Die Genauigkeit der Dispersion wird dann nur von der Sicherheit des Wertes für f und der Schärfe der Spektrallinienkanten auf dem Film bestimmt. Diese konnten in den meisten Fällen auf weniger als 0,005 mm genau vermessen

werden. Die experimentelle Unsicherheit der Ermittlung des brechenden Winkels ε spielt praktisch keine Rolle, weil sie durch die entsprechende Abweichung der aus ε ermittelten Hilfsgröße δ_0 bei der Berechnung der Werte $n_1, n_2, \ldots$ wieder eliminiert wird. Hierin erweist sich das neue Verfahren, das nur *Änderungen* des Brechungsvermögens zu bestimmen gestattet, als eine von experimentellen Parametern in weitem Maße unabhängige Differentialmethode. Im Falle unserer Apparatur ergab sich in $(\delta_n - \delta_0)$ ein nur von der Anordnung herrührender Maximalfehler von 4 Sekunden und ein von der auszumessenden Spektrallinienentfernung abhängiger Maximalfehler von $0{,}64 \cdot (d_n - d_0)''$, so daß für

$$\nabla\,(\delta_n - \delta_0) = 4'' \pm 0{,}64\,(d_n - d_0)''$$

gilt[1]), wenn δ in Sekunden und d in mm angegeben werden. Daraus ist dann leicht unter Differentiation der Gleichung (2) zu ermitteln, mit welchen Fehlern in n man für verschiedene Prismenwinkel und Brechungsindizes zu rechnen hat. Tabelle 1 gibt eine entsprechende Zusammenstellung. Es sei noch bemerkt, daß wir die in unserer Apparatur aufgenommenen Linienabstände bis zu 30 mm Länge zur Auswertung herangezogen haben, so daß für Tabelle 1 maximale Unsicherheiten der $(\delta_n - \delta_0)$-Werte von 25 Sekunden einzusetzen sind, die sich dann in den Brechungsindizes mit höchstens einer Stelle der 4. Dezimale auswirken.

Tabelle 1. Fehler in n ($\nabla n \cdot 10^5$), hervorgerufen durch Fehler in $(\delta_n - \delta_0)$ von der Größe einer Sekunde, für verschiedene Werte von n und ε.

ε \ n	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1
40°	0,64	0,61	0,58	0,54	0,49
50°	0,48	0,45	0,40	0,34	0,28
60°	0,37	0,32	0,26	0,15	—
70°	0,28	0,22	0,10	—	—

4. *Meßergebnisse*[2]).

a) Quarz. Zunächst wurde die Prüfung der Apparatur an einem erstklassigen Quarzprisma [Cornusches Prisma (Höhe 20 mm, Breite 35 mm der Kathetenflächen) $\varepsilon = 53^0\,38'\,50'' \pm 5''$, Temperatur 22° C, Lichtquelle: Cd-Funken] vorgenommen, das gleichzeitig zur Ermittlung von f diente, indem mit dem Mittelwert des aus vier Kombinationen von Spektrallinien errechneten f-Wertes die Brechungsindizes des Quarzes zurückberechnet (vgl. Spalte 3 der Tabelle 2) und denen der I. C. T. (Spalte 4) gegenüber-

[1]) ∇ bedeutet, in Übereinstimmung mit der Bezeichnungsweise in den „Refraktometrischen Untersuchungen", den Fehler der dahinter angegebenen Größe. — [2]) Vorbereitung der Prismen vgl. Abschnitt 5.

gestellt wurden. Spalte 5 der Tabelle 2 zeigt, daß die Abweichungen meist nur wenige Einheiten der 5. Dezimale betragen, daß also die neue Drehprismenmethode praktisch gut brauchbar ist.

Tabelle 2. Brechungsindizes des Quarzprismas auf Grund der gemessenen Abstände der Spektrallinien bei einem Wert $f = 253{,}5$ mm.

1	2	3	4	5
λ in Å	Abstand der Spektrallinien von der Bezugslinie in mm	Brechungsindizes bei 22° C		$\nabla n \times 10^5$
		$n_{\text{berechnet}}$	$n_{\text{I. C. T.}}$	
5339	0,000 ± 0,000	**1,546 75** [1])	1,546 75	
5086	0,786 ± 0,002	1,548 17	1,548 19	— 2
4800	1,834 ± 0,003	1,550 03	1,550 07	— 4
4678	2,339 ± 0,001	1,550 97	1,550 99	— 2
3404	11,611 ± 0,002	1,567 30	1,567 43	— 13
3253	13,616 ± 0,003	1,570 93	1,570 88	+ 5
2749	23,308 ± 0,001	1,587 47	1,587 50	— 3
2573	28,556 ± 0,002	1,596 22	1,596 20	+ 2

b) Kaliumchlorid. Ferner wurden aus einem KCl-Einkristall zwei Prismen hergestellt, ihre Dispersionen aufgenommen und die gefundenen Brechungsindizes mit den von Martens[2]) angegebenen verglichen (siehe Tabelle 3). Von den KCl-Prismen wurde Prisma *A* mit freien polierten Flächen in der Apparatur untersucht ($\varepsilon = 53^0\,42'\,10'' \pm 10''$, Cd-Al-Funken, Temperatur 23°), Prisma *B* ($\varepsilon = 53^0\,36'\,30'' \pm 10''$, Temperatur 22°) war an seinen polierten Flächen durch Anheftung planparalleler Quarzplatten mittels einer Spur Glycerin geschützt und wurde mit den Quarzplatten untersucht. Die wirksamen Kathetenflächen bei den Prismen betrugen etwa 36 mm².

Tabelle 3.

Brechungsindizes der KCl-Prismen nach der Drehprismenmethode.

λ in Å	Werte von Martens	Prisma A		Prisma B	
		Werte nach der Drehmethode	Abw. geg. Martens × 10^5	Werte nach der Drehmethode	Abw. geg. Martens × 10^5
5086	1,493 84			**1,493 84**	
4678	1,500 19	1,500 30	— 11	1,500 18	— 1
4416	1,503 65	**1,503 65**		1,503 78	+ 13
3404	1,527 02	1,527 09	+ 7	1,527 05	+ 3
2749	1,563 66	1,563 82	+ 16	1,563 64	— 2
2573	1,581 07	1,581 92	— 15	1,581 06	— 1
2313	1,620 32			1,620 22	— 10

[1]) Fettgedruckte Werte für Brechungsindizes bedeuten in Tabelle 2 bis 4, daß die betreffenden Werte als n_0 der Berechnung der Dispersion zugrunde gelegt wurden. — [2]) F. F. Martens, l. c.

Dabei ist zu beachten, daß sich die Werte von Martens auf 18° beziehen. Für die *D*-Linie wurde der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex von Wulff und Heigl (3) zu — 0,0001 angegeben, für die anderen Wellenlängen ist er nicht bekannt. Es wurde daher auf eine Umrechnung der gemessenen Werte auf 18° überhaupt verzichtet und der Martenssche Brechungsindex der Berechnung zugrunde gelegt.

Die Wahl eines für die Messungen bei 22 bis 23°[1]) zugrunde gelegten, in Wirklichkeit für 18° gültigen Brechungsindex liefert also die Brechungsindizes für 18°. Diese sind nur insofern mit (hier zu vernachlässigenden) Fehlern behaftet, als die Temperaturkoeffizienten der Brechungsindizes von der Wellenlänge abhängen.

Man ersieht die Leistungsfähigkeit des Verfahrens auch aus dem Vergleich mit den Martensschen Werten in Tabelle 3. Zugleich zeigt sich, daß die Verwendung schützender Quarzplatten in Verbindung mit einer Zwischenflüssigkeit, deren Brechungsindex nur annähernd mit dem des Kristallprismas übereinstimmt, die Meßresultate eher verbessert als verschlechtert. Zum gleichen Resultat kommen wir auf Grund der guten Reproduzierbarkeit der Werte mit verschiedenen so geschützten Prismen und unter Verwendung verschiedener Haftflüssigkeiten, bei den im folgenden Abschnitt besprochenen Meßergebnissen am CsCl.

c) *Cäsiumchlorid.* Die Prismen aus CsCl konnten wegen der Weichheit und Luftempfindlichkeit des Materials überhaupt nicht ungeschützt untersucht werden. Zum Anheften wurde ebenfalls das im Brechungsindex beträchtlich abweichende Glycerin verwendet, nachdem sich zeigte, daß das im Brechungsindex dem CsCl näherstehende Monobromnaphthalin wegen seiner Undurchlässigkeit im ferneren Ultraviolett nicht mehr zu brauchen war. Als Bezugswert für den Brechungsindex wurde der Wert von Wulff und Schaller $n_{4800}^{25} = 1{,}65100$ (vgl. 8) der Berechnung zugrunde gelegt. Die wirksamen Kathetenflächen der Prismen waren nur etwa 4 mm² groß.

Die Drehaufnahmen wurden mit drei verschiedenen Prismen durchgeführt. Außerdem wurde mit der an Stelle des Deckels auf der Apparatur befestigten Autokollimationseinrichtung des mit Fernrohr versehenen Teilkreises eines Pulfrich-Refraktometers von Zeiss der Winkel der Prismenflächen zum einfallenden Strahl ermittelt, und es wurden Aufnahmen auch

[1]) Die Messungen wurden im Sommer durchgeführt zu einer Zeit, als sich die Temperatur von 18° nicht erzielen ließ.

bei feststehendem Prisma durchgeführt[1]), die eine Gegenkontrolle für die Resultate der Drehaufnahmen darstellen, und insbesondere für die Linien im ferneren Ultraviolett notwendig waren, weil in diesem Gebiet bei der Kleinheit des Prismas die Belichtungszeit für eine Drehaufnahme nicht ausreichte. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Brechungsindizes des CsCl.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Prisma D		Prisma C		Prisma E			
λ in Å	Drehverfahren	feststehendes Prisma	Drehverfahren	feststehendes Prisma	Drehverfahren	feststehendes Prisma	Unsicherheit d. Br.-Ind. 10^5	Mittelwerte bei 25°
6708								1,6347 a
5893								1,6397 a
5461								1,6434 a
5379			**1,64398** b		$1,6439_8$			1,6440
5339	$1,6444_3$	$1,6444_4$		$1,6444_3$	$1,6444_3$		1	1,6444
5086	$1,6472_3$	$1,6471_9$		$1,6472_0$	$1,6471_6$		4	1,6472
4800	**1,65100**	**1,65100**		**1,65100**	**1,65100**			1,6510 a
4678	$1,6528_4$	$1,6527_6$		$1,6527_3$			4	1,6528
4416	$1,6572_9$	$1,6573_2$					5	1,6573
4000		$1,6667_8$					3	1,6668
3612	$1,6791_1$	$1,6791_6$	$1,6791_6$	$1,6791_8$	$1,6790_6$		3	1,6791
3467	$1,6851_2$	$1,6851_3$	$1,6851_2$	$1,6851_0$	$1,6851_4$		2	1,6851
3404		$1,6880_8$		$1,6878_1$			14	1,6880
3261				$1,6957_5$			5	1,6957
2981				$1,7139_1$			6	1,7139
2749				$1,7355_7$	$1,7356_7$	**1,73562** c	5	1,7356
2573					$1,7586_8$	$1,7587_2$	15	1,7587
2312						$1,8096_6$	14	1,8097
2288						$1,8160_9$	14	1,8161
2265						$1,8225_8$	14	1,8226

a) Werte von Wulff und Schaller nach dem interferometrischen Verfahren.

b) Es wurde der in Spalte 6 ermittelte Wert zugrunde gelegt. Spalte 4 und 6 stellen also eine Gegenkontrolle für einander dar, weil ihre Werte mit Prismen verschiedener brechender Winkel ermittelt wurden.

c) Es wurde das Mittel der Werte von Spalte 5 und 6 zugrunde gelegt.

Diese Tabelle enthält ferner in Sp. 8 die auf Grund der Fehlergrenzen der Messungen geschätzten Unsicherheiten (vgl. Abschnitt 3) und die nach den hier mitgeteilten Ergebnissen für 25° zugrunde zu legenden Brechungs-

[1]) Aus dem Einfallswinkel, dem brechenden Winkel und einem bekannten Brechungsindex ist die Ablenkung zu ermitteln. Die Änderungen der Ablenkung mit der Dispersion gibt die photographische Aufnahme. Die entsprechenden Formeln vgl. bei Martens, l. c. Der im Ultraviolett zugrunde gelegte Brechungsindex ist in Tabelle 4, Spalte 7 fett gedruckt.

indizes. Die Folgerungen aus der vorliegenden Untersuchung sind a. a. O. (10) gezogen worden und hatten zu dem Resultat geführt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Absorptionsprozeß im ersten Absorptionsstreifen des Cl-Ions sich bei CsCl und KCl wie die Koordinationszahlen 8 : 6 verhalten. Die Daten der Prismen waren folgende:

Prisma $C\ \varepsilon = 51^0\,22'\,10'' \pm 10''$ Messung bei 23° Haftfl. Glyc.
„ $D\ \varepsilon = 51^0\,22'\,0'' \pm 6''$ „ „ 21° Haftfl. Monobromnaphthalin
„ $E\ \varepsilon = 51^0\,25'\,20'' \pm 5''$ „ „ 24° Haftfl. Glyc.

Auch im Falle des CsCl wurde, wie schon erwähnt, für die Auswertung der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Messungen der für 25° C gültige Bezugsbrechungsindex zugrunde gelegt. In den Fällen, wo die Bestimmung der Brechungsindizes bei einem Unterschied von 3° C, aber konstantem Bezugsbrechungsindex mit verschiedenen Prismen und nach den beiden verschiedenen Methoden vorgenommen werden konnte, findet man nach Tabelle 4 eine ausgezeichnete Übereinstimmung derselben, obwohl die ausnutzbare Prismenfläche eine für optische Messungen geradezu winzige genannt werden muß. Dieses Ergebnis rechtfertigt nicht allein die angewandte Methodik des Anheftens von Quarzplatten, sondern auch die Wahl des konstanten Bezugsbrechungsindex für alle Temperaturen.

5. *Bemerkungen zur Herstellung der Prismen aus* KCl *und* CsCl.

KCl von de Haën mit Garantieschein wurde spektroskopisch auf Verunreinigungen geprüft und nach Feststellung des Fehlens merklicher Mengen geschmolzen. Aus der Schmelze wurden Einkristalle nach dem Verfahren von Kyropoulos[1]) gewonnen.

CsCl, das aus der Arbeit von Wulff und Schaller (8) stammte, wurde als Perchlorat gefällt und mehrmals umkristallisiert, dann im Pt-Tiegel unter Zusatz von Pt-Mohr zu CsCl zersetzt, zweimal fraktioniert umkristallisiert, und es wurde die Abwesenheit von Verunreinigungen, insbesondere Rb, spektroskopisch sichergestellt.

Es gelang durch Zugabe von 10% Harnstoff zum Gesamtvolumen der wässerigen Lösung nach längerem Stehenlassen einen Kristallwürfel von etwa 8 mm Breite und 6 mm Höhe zu erhalten.

Bei der vorliegenden Arbeit standen Mittel der Heinrich v. Brunck-Stiftung zur Verfügung, für deren Bereitstellung an dieser Stelle gedankt sei.

Herrn Professor Dr. K. Fajans, in dessen Institut diese Arbeit durchgeführt wurde, sei ebenfalls unser ergebenster Dank für sein förderndes Interesse ausgesprochen.

München, Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität, im Dezember 1934.

[1]) S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.

Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren.

Von **A. Jabłoński** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Januar 1935.)

Es wurden Vorstellungen über den Mechanismus der Photolumineszenzprozesse der Farbmoleküle entwickelt. Die phosphoreszenzfähigen Moleküle haben nach diesen Vorstellungen mindestens einen metastabilen Zustand. Der möglichst einfache Fall eines einzigen metastabilen Zustandes wurde näher diskutiert. Die Folgerungen aus dieser Annahme sind im Einklang mit den bisherigen, mehr qualitativen Beobachtungen an Farbstoffphosphoren in höheren und tiefen Temperaturen. — Eine genauere experimentelle Forschung wird wahrscheinlich kompliziertere Termschemata, vermutlich aber nicht prinzipiell verschiedene als die hier vorgeschlagenen (Fig. 1), erfordern. Einige nicht anderswo publizierte Beobachtungen des Verfassers werden hier kurz erwähnt.

Das im Titel erwähnte Thema wurde schon in einem „letter to Editor" an „Nature" behandelt[1]). Die dort mitgeteilten Überlegungen wurden dank einer brieflichen Diskussion mit Herrn Prof. Peter Pringsheim weiter entwickelt, und es wurden neue, experimentell prüfbare Schlüsse gezogen[2]). Es schien nicht unnützlich, auch diese weiteren Überlegungen zu veröffentlichen. Dies sei an dieser Stelle getan.

Die Erscheinungen der Photolumineszenz der Farbstofflösungen spielen sich unter viel komplizierteren Bedingungen als diejenigen in den Dämpfen ab. Es sind deshalb die Vorgänge in Lösungen durchaus nicht so weit wie in den Dämpfen geklärt. Es scheint natürlich, die bei der Untersuchung der Dämpfe gewonnenen Kenntnisse, wo möglich, zur Deutung der Erscheinungen in Lösungen zu verwenden, wenn auch viele an Dämpfen leicht ausführbare Experimente in den letzteren nicht ohne weiteres angestellt werden können. Die Prüfung der Richtigkeit der Deutung wird in diesem Falle meistens nur auf mehr indirektem Wege möglich sein. Die Absorption und Emission des Lichtes in Farbstofflösungen erfolgt bekanntlich in breiten Banden; dabei ist die Emissionsbande (Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzbande) gegen die zu demselben Elektronensprung gehörige Absorptionsbande nach langen Wellen hin verschoben. Die Ver-

---

[1]) A. Jabłoński, Nature **131**, 839, 1933. — [2]) Herrn Prof. Dr. Peter Pringsheim sei auch an dieser Stelle für die Diskussion sowie für die Mitteilung einiger experimenteller, unter Mitwirkung von Herrn Vogels gewonnenen Daten herzlichst gedankt. Es sei jedoch bemerkt, daß die hier geäußerten Ansichten denen von Herrn Prof. Pringsheim (nach seinem letzten Brief) nicht vollkommen gleich sind.

waschung und die Verschiebung der Elektronenterme ist durch die Schwankungen der Wechselwirkungsenergie des Farbmoleküls mit den Nachbarlösungsmittelmolekülen sowie auch durch die Oszillationsenergie des Farbmoleküls selbst verursacht. Diesen Erscheinungen wurde eine spezielle Untersuchung gewidmet[1]). Hier wollen wir von der Verbreiterung und der Verschiebung der Terme vollständig absehen und nur die ungestörten Elektronenniveaus betrachten. Wir nehmen an: falls ein „energetisch isoliertes"[2]) Farbmolekül phosphoreszenzfähig ist, so muß in diesem Molekül mindestens ein metastabiles Niveau vorhanden sein[3]).

Die Phosphoreszenzfähigkeit als eine Eigenschaft des Farbmoleküls selbst (und nicht irgendwelcher Verbindung mit Lösungsmittelmolekülen) angenommen, braucht die Notwendigkeit der Annahme der Existenz eines metastabilen Zustandes wohl nicht näher begründet zu werden. Die Übergänge zwischen dem Grundniveau N und dem metastabilen Niveau M (Fig. 1) können nur mit geringer Wahrscheinlichkeit erfolgen (wie z. B. bei erzwungener Dipolstrahlung oder Quadrupolstrahlung). Existiert etwas oberhalb des Niveaus M ein unstabiles Niveau F, das mit großer Wahrscheinlichkeit mit dem Grundniveau N kombiniert (nur diesen Fall wollen wir hier näher diskutieren), so wird (da die $N \rightarrow M$-Absorption außerordentlich schwach ist) das Niveau M größtenteils auf einem Umwege durch F erreicht.

Das in der Fig. 1 angegebene scheint das möglichst einfache typische Niveauschema eines phosphoreszenzfähigen Farbmoleküls zu sein. Die Annahme eines einzigen metastabilen Zustandes wird für manche Farbmoleküle nicht ausreichen, um die Ergebnisse der Beobachtungen genau zu beschreiben. Das Niveauschema eines solchen Farbmoleküls wird komplizierter sein, es sind jedoch keine prinzipiell neuen Annahmen notwendig.

---

[1]) A. Jabłoński, ZS. f. Phys. **73**, 460, 1931. Es wurde dort hauptsächlich die Rolle der Wechselwirkungsenergieschwankungen besprochen. Öfters aber spielt die Oszillationsenergie des Farbmoleküls sogar eine wichtigere Rolle als die Wechselwirkungsenergie mit den Nachbarmolekülen — die gewöhnlich beobachteten Banden entstehen aus Überlagerung von mehreren Oszillationsbanden, in die die breiten Banden bei tiefen Temperaturen zerfallen. Somit ist es verständlich, warum man öfters die gleiche spektrale Verschiebung zwischen Absorption und Emissionsbanden im Dampf und in Lösungen derselben Substanz beobachtet (vgl. P. Pringsheim, Handb. d. Phys. XXIII/1, 2. Aufl., S. 244). — [2]) Wie die energetische Isolation zu erzeugen ist, siehe H. Kautsky, Chem. Ber. **64**, 2053, 2677, 1931; **65**, 401, 1932. — [3]) A. Jabłoński, Nature **131**, 839, 1933; vgl. auch F. Perrin, Fluorescence, Paris (Librerie Herman) 1931, S. 23.

Das Beobachtungsmaterial ist für die nähere Diskussion der Eigenschaften von bestimmten Farbmolekülen noch nicht ausreichend. Wir beschränken uns deshalb auf die Diskussion des hier erwähnten möglichst einfachen Falles (Fig. 1).

Wie angenommen ist die Übergangswahrscheinlichkeit von $N \to F$ groß — die entsprechende Absorptionsbande also intensiv. Die durch Absorption in dieser Bande zum Zustand F erregten Moleküle können, wenn sie nicht ausgelöscht werden, entweder direkt nach dem Grundzustand zurückkehren — dabei wird die Fluoreszenzbande $F \to N$ emittiert — oder auch in den metastabilen Zustand M geraten. Die letzteren Moleküle geben zur

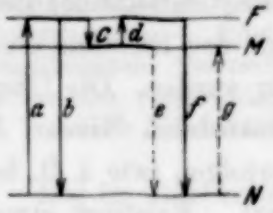


Fig. 1. Das einfachste typische Niveauschema eines phosphoreszenzfähigen Moleküls. N Grundniveau, F unstabiles, M metastabiles Niveau, a Absorption, b Fluoreszenz, c Übergang zum metastabilen Niveau M, d thermische Erregung, e und f Phosphoreszenz, g Absorption von sehr geringer Intensität.

Phosphoreszenz Anlaß. Die im Zustand M befindlichen Moleküle können entweder auf Kosten der thermischen Energie der Umgebung in den Zustand F gehoben werden und dann die Bande $F \to N$ emittieren oder auch direkt von M nach N übergehen unter Emission einer Phosphoreszenzbande ($M \to N$), die gegen die $F \to N$-Bande nach langen Wellen hin verschoben erscheint. Der $M \to N$-Übergang würde für vollkommen isolierte Farbmoleküle nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit stattfinden. Diese Übergangswahrscheinlichkeit kann jedoch durch intermolekulare Felder erheblich gesteigert werden.

Wenn in irgendwelchem Zeitpunkt t sich n Moleküle im metastabilen Zustand M befinden, so wird die Zahl der Moleküle $\mathrm{d}n$, die in der Zeit $\mathrm{d}t$ diesen Zustand verlassen (nach unterbrochener Erregung), gleich sein:

$$\mathrm{d}n = -n(\gamma_{MF} + \gamma_{MN} + \gamma_A)\,\mathrm{d}t,$$

wo γ_{MF} die Wahrscheinlichkeit der thermischen Erregung der M-Moleküle zum Zustand F, γ_{MN} die Übergangswahrscheinlichkeit des $M \to N$-Übergangs, und γ_A die Summe der Auslöschungswahrscheinlichkeit (Zahl der Auslöschungsakte pro Sekunde) und aller eventuell möglichen, im Schema nicht angeführten, nicht von Lumineszenz begleiteten Übergänge bedeutet. Die Verweilzeit im Zustand M wird gleich sein

$$\tau = \frac{1}{\gamma_{MF} + \gamma_{MN} + \gamma_A}.$$

γ_{MF} ist in großer Näherung dem Boltzmann-Faktor $e^{-\frac{E}{kT}}$ proportional, wo E die Energiedifferenz des F- und M-Zustandes im allgemeinen etwas übersteigt. Auch γ_A ist temperaturabhängig, obwohl nicht so stark wie γ_{MF}. Ist der $M \to N$-Übergang ein Quadrupol- oder ein erzwungener Dipolübergang, so wird γ_{MN} höchstens nur wenig temperaturabhängig. Wir werden γ_{MN} als temperaturunabhängig betrachten.

Das Verhältnis $\gamma_{MF} : \gamma_{MN}$ für verschiedene Temperaturen ist aus dem Verhältnis der Intensitäten der $F \to N$- und $M \to N$-Phosphoreszenzbanden zu bestimmen; γ_A aus den Phosphoreszenzausbeutemessungen. Setzen wir voraus, daß in fester Lösung (Farbphosphor)nur (nicht nur „chemisch", sondern auch „physikalisch") gleichartige Farbmoleküle existieren[1]), so können wir aus unseren Annahmen folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Erregungsverteilung der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz ist praktisch die gleiche; nur in den Fällen, in denen man die $N \to M$-Absorption neben der $N \to F$-Absorption nicht vernachlässigen kann, wird sich ein Unterschied in der Erregungsverteilung bemerkbar machen. Ein Beispiel dafür bietet der Zuckerphosphor von Äskulin, bei dem nach Beobachtungen von Starkiewicz die relative Intensität der langwelligen Phosphoreszenzbande (nach unserer Auffassung der $M \to N$-Bande) bei dem Verschieben der erregenden Wellenlänge nach langen Wellen ziemlich stark zunimmt[2]).

2. Betrachtet man γ_{MN} als eine temperaturunabhängige Größe, so wird das Verhältnis der Intensitäten der $F \to N$- und $M \to N$-Banden im Phosphoreszenzspektrum ungefähr proportional dem Boltzmann-Faktor $e^{-\frac{E}{kT}}$:

$$\frac{J_{FN}}{J_{MN}} = \frac{\gamma_{MF}}{\gamma_{MN}} \simeq \text{Const. } e^{-\frac{E}{kT}}$$

Bei höheren Temperaturen (etwa bei Zimmertemperatur) ist $\gamma_{MF} > \gamma_{MN}$ und daher J_{MN} höchstens äußerst schwach im Vergleich mit J_{FN}. Bei Abnahme der Temperatur des Phosphors sinkt das Verhältnis J_{FN}/J_{MN}. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist praktisch $J_{FN}/J_{MN} = 0$, nur die $M \to N$-Bande ist zu beobachten. Es tritt ein Farbenumschlag der

---

[1]) Das ist öfters in praxi nicht der Fall, worauf die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsverteilung von der erregenden Wellenlänge auch in dünnflüssigen Lösungen, die in diesem Fall hervortritt, hinweist (siehe unten). — [2]) J. Starkiewicz, C. R. Soc. Pol. phys. **4**, 73, 1929. Die langwellige Phosphoreszenzbande erscheint neben der Fluoreszenzbande in ohne Phosphoroskop ausgeführten Aufnahmen der Fluoreszenzspektren.

Phosphoreszenz ein. In der Fluoreszenz dagegen tritt stets dieselbe $F \to N$-Bande auf. Kein Fluoreszenzlichtfarbenumschlag ist zu erwarten. Es können nur kleine Verschiebungen der Fluoreszenzbande auftreten, die mit den Änderungen der Temperatur des Lösungsmittels verbunden sind. Es kann auch manchmal bei Beobachtung der Fluoreszenz (also ohne Phosphoroskop) die Beimischung des Phosphoreszenzlichtes die beobachtete Farbe etwas beeinflussen. Qualitativ mindestens stimmen die bisherigen Beobachtungen[1]) mit den hier angeführten Schlußfolgerungen überein.

Öfters werden mehr als zwei Phosphoreszenzbanden beobachtet[2]). Dann sind entweder die $F \to N$- und $M \to N$-Banden in Oszillationsbanden aufgelöst, oder es kommt eine größere Zahl der Elektronentherme (insbesondere der metastabilen Terme) ins Spiel, oder es sind die scheinbar gleichartigen gelösten Farbmoleküle tatsächlich verschiedenartig. Welcher der drei möglichen Fälle für einen bestimmten Phosphor auftritt, ist für jeden Einzelfall durch spezielle Untersuchungen zu entscheiden.

3. Die bei den höheren Temperaturen (etwa bei Zimmertemperatur) beobachtete Phosphoreszenzbande ($F \to N$) ist mit der Fluoreszenzbande identisch. Das folgt unmittelbar aus unserem Termschema (Fig. 1). Hierzu sind vor allem die Beobachtungen von P. Pringsheim und S. I. Wawilow (l. c.) zu erwähnen. Ähnliche Beobachtungen wurden vom Verfasser an Cellophanphosphoren (Kautsky-Phosphore) von Euchrysin, Trypaflavin, Rhodulingelb und Isochinolinrot ausgeführt. Es wurden spektrographisch die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden aufgenommen und die gleiche spektrale Lage der beiden festgestellt. Die dabei auftretenden kleinen Intensitätsverteilungsunterschiede waren vermutlich durch Verschiedenheit der spektralen Zusammensetzung des erregenden Lichtes verursacht (die Phosphoreszenz wurde mit weißem Licht, die Fluoreszenz dagegen mit filtriertem Licht erregt). Wie nämlich festgestellt wurde, hängt die spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenz der genannten Phosphore von der erregenden Wellenlänge ab[3]).

---

[1]) Peter Pringsheim u. S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **37**, 705, 1926; J. Starkiewicz, l. c.; H. Kautsky, Chem. Ber. l. c., und die Beobachtungendes Verfassers. — [2]) P. Pringsheim u. S. I. Wawilow, l. c. — [3]) Es wurden die Fluoreszenzspektren, die mit dem aus einem Monochromator austretenden Licht (Lichtquelle: Weule-Bogenlampe) erregt wurden, mit einem Spektrographen aufgenommen. Ähnliche Versuche mit wässerigen Lösungen derselben Farbstoffe ergaben wieder eine ausgeprägte Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsverteilung von der erregenden Wellenlänge. Die letzten Versuche scheinen darauf hinzuweisen, daß jeder der genannten Farbstoffe eine Mischung von mindestens zwei Arten von Molekülen (mit etwas verschiedenen Lumineszenzspektren, darstellt.

4. Sind alle Farbmoleküle im Phosphor physikalisch ganz gleich, so muß im Falle eines einzigen metastabilen Zustandes (M) bei denjenigen Temperaturen, in denen die $F \to N$- und die $M \to N$-Banden gleichzeitig beobachtbar sind, die Erregungsverteilung der beiden Phosphoreszenzbanden vollkommen gleich sein. Diese Bedingung ist entscheidend für die Existenz eines einzigen metastabilen Niveaus. Experimentelle Untersuchungen dieser Frage fehlen vorläufig.

5. Die Leuchtdauer τ der Phosphoreszenz ist von der Temperatur des Phosphors abhängig. Sie ist, wie oben angeführt:

$$\tau = \frac{1}{\gamma_{MF} + \gamma_{MN} + \gamma_A}.$$

Da für genügend hohe Temperaturen, z. B. für 300° K $\gamma_{MF} \gg \gamma_{MN}$ (siehe 2.) und meistens auch $\gamma_A \gg \gamma_{MN}$ ist, so wird die Leuchtdauer angenähert gleich $\tau = \frac{1}{\gamma_{MF} + \gamma_A}$. Bei tiefen Temperaturen (z. B. bei der Temperatur der flüssigen Luft) verschwindet praktisch γ_{MF}; dann wird die Lebensdauer gleich

$$\tau' = \frac{1}{\gamma_{MN} + \gamma'_A}.$$

Da vermutlich immer $\gamma'_A \leqq \gamma_A$ ist, wo wird offenbar $\tau' > \tau$. Bei tiefen Temperaturen klingt der Phosphor langsamer als bei hohen ab. Dieses Resultat stimmt durchaus mit den (qualitativen) Beobachtungen überein[1]).

Nach den oben gemachten Voraussetzungen über den $M \to N$-Übergang (Quadrupolstrahlung oder erzwungene Dipolstrahlung) ist γ_{MN} wenig temperaturabhängig.

Bei genügend tiefen Temperaturen, bei denen schon die $M \to N$-Bande als einzige im Phosphoreszenzspektrum zu beobachten ist, wird (falls γ_A nicht stark von der Temperatur abhängt) τ' nicht mehr merklich temperaturabhängig sein.

6. Bei Molekülen mit einem einzigen ins Spiel kommenden metastabilen Zustand klingt die Phosphoreszenz exponentiell ab:

$$J = J_0 \, e^{-\frac{1}{\gamma_{MF} + \gamma_{MN} + \gamma_A} t}.$$

Das exponentielle Abklingen der Phosphoreszenz einiger Farbstoffphosphore wurde, nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. P. Pringsheim, von

---

[1]) P. Pringsheim u. S. I. Wawilow, l. c.; H. Kautsky, l. c., und eigene Beobachtungen des Verfassers.

Herrn Vogels festgestellt. Die Gleichheit der Abklingungszeit der beiden Phosphoreszenzbanden ($F \to N$- und $M \to N$-Banden) ist entscheidend für die Hypothese eines einzigen M-Zustands. Quantitative Beobachtungen darüber fehlen vorläufig — qualitative siehe z. B. die Arbeit von P. Pringsheim und S. I. Wawilow (l. c.).

Sind im Farbmolekül mehrere metastabile, unterhalb des F-Zustandes gelegene Zustände vorhanden, so kann das Molekül aus einem in einen anderen Zustand (thermisch) übergeführt werden. Dann werden manche Phosphoreszenzbanden (besonders die längerwelligen) nicht exponentiell abklingen. Die mittlere Abklingungszeit wird für verschiedene Banden verschieden sein.

7. Die in einem bestimmten Augenblick emittierte Phosphoreszenz ist $n\gamma$ proportional (n ist die Zahl der erregten Farbmoleküle). Ist der Phosphor bei tiefen Temperaturen fast abgeklungen, also $n\gamma_{MN}$ schon sehr klein, so kann man doch ein plötzliches Aufblitzen des Phosphors erreichen, indem man den Phosphor erwärmt. Es ist ja dann $n\gamma_{MF} \gg n\gamma_{MN}$. Diese Erscheinung wurde an Kautsky-Phosphoren von Kautsky[1]) und auch vom Verfasser beobachtet.

8. Die Übergangswahrscheinlichkeit des $F \to N$-Übergangs (γ_{FN}), der der Fluoreszenz entspricht, ist mehr als 10^9mal größer als die Summe $\gamma_{MF} + \gamma_{MN} + \gamma_A$.

Nehmen wir an, daß in erster Näherung γ_A für Zustände F dem γ_A für M gleich ist, so beträgt die Fluoreszenzausbeute:

$$\eta_F = \frac{\gamma_{FN}}{\gamma_{FN} + \gamma_A} = \frac{1}{1 + \tau_0 \gamma_A}\,^{2}),$$

wo τ_0 (die Lebensdauer im F-Zustand bei Abwesenheit von Auslöschung) nach bisherigen Messungen von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-9}$ sec ist.

Die Phosphoreszenzausbeute η_P wird entsprechend:

$$\eta_P = \frac{\gamma_{MF} + \gamma_{MN}}{\gamma_{MF} + \gamma_{MN} + \gamma_A} = \frac{1}{1 + \tau_0' \gamma_A};$$

hier bedeutet $\tau_0' = \dfrac{1}{\gamma_{MF} + \gamma_{MN}}$ die Lebensdauer des M-Zustandes bei gegebener Temperatur, die bei Abwesenheit der Auslöschung vorhanden sein würde. Da $\tau_0' \gg \tau_0$ ist, ist $\eta_F \gg \eta_P$. Es kann also die Fluoreszenz

[1]) H. Kautsky, l. c. — [2]) I. M. Frank u. S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **69**, 100, 1931, ergänzen diese Formel durch einen konzentrationsabhängigen Exponentialfaktor, der übrigens erst bei hohen Konzentrationen der Farbmoleküle eine wesentlichere Rolle spielt.

noch dort mit merklicher Intensität hervortreten, wo von der Phosphoreszenz keine Spur mehr zu beobachten ist, z. B. in dünnflüssigen Lösungen. Die Phosphoreszenz tritt nur dort auf, wo γ_A besonders klein ist, wie in Farbstoffadsorbaten (Kautsky-Phosphoren) und in festen oder zähflüssigen Lösungen[1]).

9. Falls $M \rightarrow N$-Übergänge vorkommen, müssen auch umgekehrte Übergänge möglich sein. Es ist also eine sehr schwache Absorptionsbande auf der roten Seite der intensiven $N \rightarrow F$-Absorptionsbande zu erwarten. Die $M \rightarrow N$-Bande würde infolge der Überlagerung der intensiven Bande direkt kaum beobachtbar sein.

In Medien, in denen die Phosphoreszenz vollständig ausgelöscht wird, wird in der $N \rightarrow M$-Absorptionsbande keine Lumineszenz erregt. Diese Bande ist also vollkommen inaktiv. Die Existenz solcher Banden kann sich in Fluoreszenzausbeutemessungen bei monochromatischer Erregung durch den schnellen Abfall der Ausbeutekurve im langwelligen Gebiet[2]) bemerkbar machen.

10. Sind die Farbmoleküle in einem Phosphor vollkommen rotationsunfähig, so ist derselbe Polarisationsgrad der $F \rightarrow N$-Bande in der Fluoreszenz und in der Phosphoreszenz zu erwarten. Das folgt unmittelbar aus unserem Schema. Die Achsenrichtungen des zum $F \rightarrow N$-Übergang gehörigen Schwingungsellipsoids ändern sich ja während der Verweilzeit im Zustand M nicht. Es wird also keine Verminderung der Polarisation durch Rotation auftreten. Der Anisotropiegrad des Moleküls für den gleichen Elektronenübergang bei Emission des Fluoreszenz- und des Phosphoreszenzlichts ist vollkommen gleich, was den gleichen Polarisationsgrad der Fluoreszenz und Phosphoreszenz zur Folge hat. Diesbezügliche Beobachtungen findet man in der Arbeit von Peter Pringsheim und S. I. Wawilow (l. c.).

Die Achsenrichtungen des zum $M \rightarrow N$-Übergang gehörigen Schwingungsellipsoids können von denen des zum $F \rightarrow N$-Übergang gehörigen vollkommen verschieden sein; der Polarisationsgrad der $M \rightarrow N$-Bande ist also von dem der $F \rightarrow N$-Bande vollkommen verschieden. Näheres über die Polarisation dieser Bande kann aus unserem Schema selbstverständlich nicht abgelesen werden[3]).

---

[1]) Peter Pringsheim, Handb. d. Phys. XXIII/1, 2. Aufl., S. 245. — [2]) A. Jabłoński, Nature l. c.; ZS. f. Phys. **73**, 460, 1931. — [3]) Die Annahme verschiedener Polarisationsellipsoide für verschiedene Elektronenübergänge im Farbmolekül wurde vom Verfasser [Bull. de l'Accad. Pol. (A) **14**, 1934] zur Deutung der Polarisationsabhängigkeit der Fluoreszenz von der erregenden Wellenlänge herangezogen.

Die hier durchgeführte Diskussion stützt sich auf Annahmen, die teilweise ziemlich allgemeiner und teilweise mehr spezieller Natur sind; von den letzteren sei diejenige eines einzigen metastabilen Zustandes des Farbmoleküls erwähnt, welche, was hier nochmals betont sei, nur als die einfachste herangezogen wurde. Das vorhandene mehr qualitative Beobachtungsmaterial scheint die hier entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren zu stützen. Weitere experimentelle Forschung wird, zur Deutung der mit unseren Überlegungen umfaßten Erscheinungen, wahrscheinlich öfters ein komplizierteres Termschema, vielleicht jedoch keine prinzipiell neuen Annahmen erfordern. Ein eingehendes quantitatives experimentelles Studium der hier berührten Fragen ist äußerst wünschenswert. Bevor es durchgeführt ist, erscheint die vorliegende Erklärung der Photolumineszenzphänomene noch etwas hypothetisch. Andererseits aber dürften die Erscheinungen der Photolumineszenz durch diese Überlegungen ihren etwas mysteriösen Charakter verloren haben.

Es sei noch betont, daß die vorliegende Arbeit nur die Farbstoffphosphore betrifft, nicht aber die Lenard-Phosphore, wo bekanntlich das Phosphoreszenzzentrum eine kompliziertere Struktur hat.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski sei an dieser Stelle für sein Wohlwollen und dem polnischen Nationalkulturfonds für die Bewilligung eines Stipendiums herzlichst gedankt.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Wellenlängentabelle zum Vakuumfunkenspektrum von Fluor.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1935.)

Es wird eine zusammenfassende Wellenlängentabelle über das Vakuumfunkenspektrum von Fluor im extremen Ultraviolett mitgeteilt, welche 525 Linien von λ 86 bis 1139 umfaßt, ferner eine Tabelle über Fluorlinien vom Ionisationsgrad IV, V und VI im Quarzspektrographenbereich, welche 85 Linien von λ 4592 bis 2171 enthält. Vom Wellenlängenbereich λ 113 bis 275 werden Spektrogramme in achtfacher Vergrößerung wiedergegeben. — Anschließend werden auch einige Ergänzungen zu den Analysen von F VI und F V mitgeteilt.

Im folgenden wird eine Zusammenstellung der Wellenlängen im Vakuumfunkenspektrum von Fluor gegeben. Die Termanalysen der Atomspektren F I bis F VII wurden schon in früheren Aufsätzen[1]) mitgeteilt, wo also die Klassifizierungen der Linien in den Tabellen über die betreffenden Atomspektren zu finden sind. Hier neu ausgeführte Klassifizierungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1 mit 525 Linien umfaßt das extrem ultraviolette Spektrum; die Linien werden der Wellenlänge nach von λ 86 bis 1139 angeführt. Von Wellenlängen über etwa 250 Å wurden nur identifizierte Fluorlinien in die Tabelle aufgenommen; es ist nämlich mit Schwierigkeiten verbunden, aus den Spektrogrammen über dieses Wellenlängengebiet Linien anderer Elemente vollständig auszumerzen. Wenn dadurch Fluorlinien ausgelassen worden sein sollten, können es nur solche von geringfügiger Intensität sein. Im Bereich unterhalb 250 Å wurden auch einige wenige nicht identifizierte Linien geringer Intensität, welche dem Fluor anzugehören scheinen, in die Tabelle aufgenommen. Um eine möglichst gleichförmige Intensitätsskale zu erhalten, wurden bei einigen F VI- und F V-Linien die früher angegebenen Intensitätsbezeichnungen geändert.

Von den Linien in Tabelle 1 hat Bowen[2]) früher Messungen sämtlicher F I- und F II-Linien, eines beträchtlichen Teiles der F III-Linien und von einigen der stärksten F IV-Linien veröffentlicht. Die Übereinstimmung mit den jetzigen Messungen liegt innerhalb 0,05 Å. Bei einigen F I- und F II-Linien, die in meinen Spektrogrammen fehlen oder von anderen Linien überdeckt werden, habe ich in Tabelle 1 die Wellenlängenwerte von Bowen angegeben.

---

[1]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **89**, 179, 597; **92**, 19, 1934; **93**, 726, 1935. — [2]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927; **45**, 82, 1934.

Tabelle 1.

Das Vakuumfunkenspektrum von Fluor im extremen Ultraviolett.

I	λ_{vac}	ν	Spektrum	I	λ_{vac}	ν	Spektrum
0	86,728	1153030	F VII	3	136,902	730450	F V
0	95,697	1044965	F VII	0*b*	136,955	730167	F V
1	95,775	1044114	F VII	1*d*	138,181	723688	F V
0	99,044	1009652	F VI	0*d*	138,256	723296	F V
0+	99,105	1009031	F VI	5	139,758	715523	F VI
0	99,203	1008034	F VI	6	139,800	715308	F VI
1	108,975	917642	F VI	7	139,900	714796	F VI
1+	109,040	917095	F VI	0	140,266	712931	F V
4	112,935	885465	F VII	1	140,414	712180	F V
3	112,976	885144	F VII	00	140,781	710323	F IV
0*d*	113,840	878426	F VI	00	140,816	710147	F IV
0−	116,094	861371	F VI	2	141,154	708446	F VI
0	119,986	833431	F V	1	142,422	702139	F V
0+	120,032	833111	F V	0	143,794	695439	F V
1	120,116	832529	F VI	1	143,897	694942	F V
0	122,042	819390	F V	0+	143,965	694613	F V
1	122,122	818853	F VI	0	144,445	692305	F V
0−	122,169	818538	F VI	00	144,478	692147	F V
2	122,200	818331	F VI	1	144,637	691386	F V
0+	122,251	817989	F VI	1−	144,673	691214	F V
0−	123,051	812671	F VI	1*d*	145,177	688814	F V
0	123,090	812414	F VI	2	145,392	687796	F V
1	123,175	811853	F VI	1	145,462	687465	F VI
0	123,665	808636	F V	1	145,489	687337	F VI
1	123,774	807924	F V	3	145,547	687063	F V
3*d*	124,387	803943	F VI	1	145,585	686884	F VI
0	124,440	803600	F VI	1	145,630	686672	F VI
0	124,474	803381	F VI	3	145,691	686384	F VI
5	126,923	787879	F VI	2	146,576	682240	F VI
4	127,653	783374	F VII	3	146,613	682068	F VI
5	127,796	782497	F VII	4	146,676	681775	F VI
0−	131,516	760364	F V	2−	146,718	681580	F VI
0	131,638	759659	F V	4	147,946	675922	F V
0	132,207	756390	F V	5	148,002	675667	F V
1	132,310	755801	F V	2	148,108	675183	F V
0*d*	132,389	755350		4	148,653	672708	F VI
1	132,453	754985	F V	0	150,335	665181	F IV
2	132,484	754808	F V	0	150,422	664796	F IV
2+	132,511	754654	F V	1	150,977	662353	F IV
1*d*	132,699	753585	F V	1	151,005	662230	F IV
2	132,819	752904	F V	00	151,079	661905	F IV
0	133,082	751416	F V	2	152,339	656431	F V
1	133,208	750706	F V	3	152,391	656207	F V
00	133,599	748509	F V	4	152,511	655690	F V
0	133,662	748156	F V	2	152,563	655467	F V
3	134,407	744009	F V	00	152,997	653608	F IV
4	134,539	743279	F V	0	153,102	653159	F IV
1	134,703	742374	F VII	0	153,141	652993	F IV
2	134,882	741389	F VII	2	153,678	650711	F VI
3	135,397	738569	F VI	3	153,741	650445	F VI
00	135,621	737349	F V	4	153,880	649857	F VI
0	135,692	736963	F V	3	154,506	647224	F VI

I	λ_{vac}	ν	Spektrum	I	λ_{vac}	ν	Spektrum
0	154,968	645295		0+	173,656	575851	F V
0	155,624	642574	F IV	0	173,714	575659	F V
0	155,673	642372	F IV	3	174,490	573099	F V
6	156,247	640012	F VI	3−	174,513	573023	F V
1 *d*	157,515	634860	F V	3	174,568	572843	F V
0	158,398	631321	F IV	4	174,698	572416	F V
4	158,537	630768	F V	0	175,033	571321	F IV
1	158,601	630513	F IV	00	175,132	570998	F IV
1	158,925	629228	F IV + O V	0	176,110	567827	F IV
00	159,558	626731	F V	4	176,367	566999	F IV
0	159,658	626339	F V	0	176,472	566662	F V
1+	161,174	620447	F VI	2	177,971	561889	F IV
1	161,257	620128	F VI	1	178,126	561400	F IV
3	161,308	619932	F VI	5	178,434	560431	F V
1−	161,341	619805	F VI	1	178,540	560099	F IV
1	161,414	619525	F VI	4	178,590	559942	F V
1+	161,477	619283	F VI	3	178,612	559873	F V
2	162,013	617234	F V	3	178,670	559691	F IV
3	162,053	617082	F V	1	178,724	559522	F IV
3	162,082	616972	F V	1	178,805	559268	F IV
2	162,121	616823	F V	1	179,827	556090	F IV
3	162,172	616629	F V	00	179,907	555843	F IV
3	162,215	616466	F V	2	179,943	555732	F IV
4	162,270	616257	F V	0	180,029	555466	F IV
2	163,138	612978	F VI	4	181,521	550900	F IV
3	163,456	611785	F V	4	181,571	550749	F IV
4	163,501	611617	F V	2	181,655	550494	F IV
5	163,558	611404	F V	4	182,979	546511	F V
2	163,596	611262	F V	3	183,016	546400	F V
1	164,015	609700	F VI	0	183,208	545828	F V
2	164,612	607489	F IV + O V	0	184,232	542794	F V
0 *b*	165,350	604778	F IV	00	184,282	542647	F V
00 *b*	165,479	604306	F IV	3	185,484	539130	F IV
9	165,983	602471	F V	1	186,558	536026	F IV
10	166,177	601768	F V	4	186,715	535576	F V
2	166,444	600803	F IV	4	186,788	535366	F V
2	166,499	600604	F IV	5	186,842	535212	F V
1	167,858	595742	F V	3	186,879	535106	F V
2	168,450	593648	F IV	4	186,968	534851	F V
2	169,166	591135	F IV	4	187,008	534736	F V
1	169,481	590037	F IV	2	187,105	534459	F IV
1	169,502	589964	F IV	3	187,240	534074	F IV
1	169,610	589588	F IV	1	187,916	532153	F IV
2	169,661	589411	F IV	0	188,004	531904	F IV
2	169,748	589109	F IV	2	188,656	530065	F IV
3	169,790	588963	F IV	1	188,758	529779	F IV
3	169,839	588793	F IV	0	188,834	529566	F IV
2	170,187	587589	F IV	2−	189,943	526474	F V
3	171,066	584570	F IV	6	190,571	524739	F V
0	171,214	584064	F V	7	190,839	524002	F V
1	171,241	583972	F V	3	191,892	521126	F V
2	171,302	583764	F V	4	191,973	520907	F V
0	172,653	579196	F IV	3	194,108	515177	F V
1	173,020	577968	F V	0	194,655	513729	
1	173,145	577551	F VI	1	194,840	513242	F VI

I	λ_{vac}	ν	Spektrum	I	λ_{vac}	ν	Spektrum
4	196,351	509292	F IV	2	223,456	447515	F IV
5	196,390	509191	F IV	1	223,497	447433	F IV
6	196,448	509041	F IV	00	223,999	446431	F V
2	196,713	508355	F V	0*d*	225,114	444219	
1	196,870	507949	F V	0*d*	225,627	443209	
1	196,968	507697	F V + F IV	2	226,051	442378	F III
2	197,108	507336	F IV	3	226,091	442300	F III
1*d*	197,298	506848		4	226,166	442153	F III
00	197,615	506034	F V	2	226,341	441811	F V
0	197,780	505612	F V	2–	226,608	441291	F V
1*b*	198,476	503839	F V	6	226,944	440637	F IV
00	198,765	503107	F V	3	227,079	440375	F IV
3	199,004	502502	F IV	5	227,101	440333	F IV
3	199,086	502295	F IV	4	227,211	440120	F IV
1	199,607	500984	F IV	00	228,496	437644	F IV
5	199,761	500598	F IV	0	228,552	437537	F IV
5	199,804	500490	F IV	1	228,645	437359	F IV
5	199,849	500378	F IV	2	229,261	436184	F IV
5	199,934	500165	F IV	5*b*	230,117	434562	F III
5	200,001	499998	F IV	0	230,573	433702	F III
7	200,089	499778	F IV	2	231,015	432872	F III
0	200,335	499164	F V	2	231,100	432713	F III
1	200,861	497857	F V	0	231,371	432206	F III
6	201,011	497485	F IV	2	233,159	428892	F IV
7	201,063	497357	F IV	6	233,222	428776	F IV
6	201,101	497263	F IV	2	233,297	428638	F IV
8	201,160	497117	F IV	5	233,393	428462	F IV
6	201,222	496964	F IV	[4	233,526	428217	F IV][1]
4*b*	201,465	496364	F IV	1	235,840	424016	F V
0	202,989	492638	F IV	3	237,913	420322	F IV
1	203,152	492242	F IV	4	237,955	420248	F IV
4	205,552	486495	F V	3	238,012	420147	F IV
3	205,778	485961	F V	2	238,042	420094	F IV
2	206,430	484426	F V	1	238,099	419993	F IV
0	206,548	484149		7	239,856	416917	F IV
3	206,594	484041	F V	7	240,017	416637	F IV
9	208,254	480183	F IV	9	240,079	416530	F IV
2	208,549	479504	F IV	7	240,146	416413	F IV
1	210,480	475105	F IV	0	240,233	416263	F III
1	210,545	474958	F IV	7	240,275	416190	F IV
0	211,152	473592	F IV	7	240,371	416024	F IV
0*d*	213,684	467981		1	240,550	415714	F III
7	213,848	467622	F IV	2*d*	240,730	415403	F III
7	214,062	467154	F IV	0	240,855	415188	F III
1*d*	214,804	465541	F III	0*d*	241,118	414735	F III
1	214,865	465409	F III	3	242,324	412671	F V
0	215,676	463658	F V	2	242,439	412475	F V
0	217,893	458941	F V	1*d*	243,364	410907	F III
00	218,052	458606	F V	2	243,736	410280	F IV
0*d*	219,277	456044	F III	3	243,796	410179	F IV
00*d*	219,588	455398	F III	4	243,922	409967	F IV
7	220,765	452970	F IV	2	244,698	408667	F III
3	223,394	447640	F IV	4	244,768	408550	F III

[1]) Berechnet; die Linie von O IV überdeckt.

I	λ_{vac}	ν	Spektrum	I	λ_{vac}	ν	Spektrum
3	245,002	408160	F III	2	290,608	344106	F IV
1*d*	245,860	406736	F III	6	290,848	343822	F III
1	249,228	401239	F IV	5	290,947	343705	F III
0	249,744	400410	F IV	2	295,365	338564	F III
10	251,026	398365	F IV	1	295,405	338518	F III
4	254,162	393450	F III	5	295,710	338169	F III
3	254,193	393402	F III	6	295,886	337968	F III
2	254,491	392941	F IV	4	311,415	321115	F III
1	254,595	392781	F IV	8	315,221	317238	F III
0	254,681	392648	F IV	7	315,539	316918	F III
1	255,624	391200	F III	6	315,748	316708	F III
5	255,725	391045	F III	4	316,488	315968	F III
6	255,772	390973	F III	3	316,823	315634	F III
7	255,865	390831	F III	2	316,998	315459	F III
5	256,360	390076	F III	3	319,695	312798	F IV
1	256,525	389826		0	319,740	312754	F IV
1	256,673	389601	F III	2	320,004	312496	F IV
0	256,723	389525	F III	1	320,192	312313	F IV
2	256,890	389272	F III	8	322,650	309933	F III
4	260,313	384153	F III	7	322,685	309900	F III
[3	260,375	384061	F III]¹)	0	328,213	304680	F IV
3	260,498	383880	F III	7	341,924	292463	F III
1	260,782	383462	F III	7	343,892	290789	F III
7	261,716	382094	F III	4	343,931	290756	F III
6	261,751	382042	F III	6	344,388	290370	F III
8	263,807	379065	F III	0	348,800	286697	F II
4	268,785	372045	F IV	0+	353,421	282949	F II
1	268,817	372000	F IV	2	355,045	281654	F IV
3	269,076	371642	F IV	1	360,635	277289	F IV
2	269,225	371437	F IV	0	361,208	276849	F IV
6	270,225	370062	F IV	7	365,874	273318	F III
4	270,675	369447	F III	6	366,391	272932	F III
4	272,710	366690	F III	2	*375,300	266454	F II
3	272,758	366625	F III	1	*375,434	266358	F II
3	272,915	366414	F III	1	*375,718	266157	F II
2	273,207	366023	F III	1	*375,793	266104	F II
6	274,260	364618	F III	1*d*	*375,928	266008	F II
5	276,786	361290	F III	1	*376,686	265473	F II
4	276,895	361148	F III	0	*377,140	265154	F II
7	279,692	357536	F III	1	378,563	264157	F III
3	279,834	357355	F IV	2	378,603	264129	F III
6	280,010	357130	F III	2	380,903	262534	F II
0	280,811	356111	F III	1	393,676	254016	F II
1	280,905	355992	F III	0	394,204	253676	F II
3	281,207	355610	F III	3	395,442	252882	F III
4	281,350	355429	F III	2	395,968	252546	F III
00	287,994	347229	F IV	[1	396,247	252368	F III]²)
0	288,078	347128	F IV	1	400,575	249641	F II
1	288,267	346901	F IV	3	405,640	246524,0	F II
4	290,147	344653	F IV	4	407,046	245672,5	F II
3	290,440	344305	F IV	3	407,505	245395,8	F II
2	290,461	344280	F IV	1	417,874	239306,6	F II

¹) Berechnet; von O IV-Linie bedeckt. — ²) Berechnet; von Kalium-Linie überdeckt. — *) λ nach Bowen.

I	λ_{vac}	ν	Spektrum	I	λ_{vac}	ν	Spektrum
14	419,644	238297,2	F IV	6	567,629	176171,4	F III
15	420,041	238072,0	F IV	10	567,676	176156,8	F III
16	420,727	237683,8	F IV	9	567,737	176137,9	F III
1	422,012	236960,1	F II	6	567,79	176120,2	F III
0	422,618	236620,3	F II	14	570,636	175243,1	F IV
10	429,511	232822,9	F III	14	571,302	175038,8	F IV
11	430,154	232474,9	F III	15	571,384	175013,7	F IV
8	430,218	232440,3	F III	16	572,657	174624,6	F IV
15	430,758	232148,9	F IV	2	575,633	173721,8	F IV
4	430,909	232067,6	F II	3	576,266	173531,0	F IV
3	431,545	231725,5	F II	2	576,349	173506,0	F IV
2	431,826	231574,8	F II	4	577,737	173089,1	F IV
3	435,634	229550,5	F II	7	605,668	165107,0	F II
2	436,279	229211,1	F II	6	606,284	164939,2	F II
1	436,563	229062,0	F II	8	606,805	164797,6	F II
6	457,177	218733,7	F II	5	606,925	164765,0	F II
9	464,284	215385,4	F III	6	607,472	164616,6	F II
10	464,370	215345,5	F V	7	608,065	164456,1	F II
10	465,113	215001,5	F III	6	630,131	158697,2	F III
11	465,374	214880,9	F V	7	630,194	158681,3	F III
12	465,978	214602,4	F V	7	643,98	155284,3	F VI
10	466,995	214135,1	F V	6	645,02	155034,0	F VI
3	471,949	211887,3	F II	5	646,10	155774,8	F VI
5	471,990	211868,9	F II	8	646,36	154712,5	F VI
4	472,711	211545,7	F II	6	647,31	154485,5	F VI
3	473,016	211409,3	F II	5	647,771	154375,5	F V
8	484,600	206355,8	F II	6	647,879	154349,8	F V
13	490,566	203846,2	F IV	7	648,50	154202,0	F VI
16	490,997	203667,2	F IV	8	654,034	152897,2	F V
5	497,363	201060,4	F IV	10	656,125	152410,0	F III
6	497,802	200883,1	F IV	11	656,878	152235,3	F III
4	497,842	200866,9	F IV	6	657,220	152156,1	F V
7	498,790	200485,2	F IV	9	657,335	152129,4	F V
4	498,911	200436,6	F IV	12	658,337	151897,9	F III
9	506,163	197564,8	F V	3	667,23	149873,4	F V
10	508,079	196819,8	F V	14	676,130	147900,6	F IV
10	508,384	196701,7	F III	13	677,154	147676,9	F IV
4	513,649	194685,5	F II	15	677,224	147661,6	F IV
7	513,975	194562,0	F V	13	679,003	147274,8	F IV
6	514,087	194519,6	F V	16	679,217	147228,4	F IV
6	514,945	194195,5	F II	2	742,69	134645,7	F III
3	522,288	191465,2	F III	4	757,08	132086,4	F V
4	523,661	190963,2	F III	(4)	*806,92	123928	F I
7	524,597	190622,5	F V	(3)	*809,60	123518	F I
8	525,292	190370,3	F V	00 (5)	951,857	105057,8	F I
9	526,298	190006,4	F V	1 (7)	954,817	104732,1	F I
2	535,204	186844,6	F VI	0 (6)	955,535	104653,4	F I
15	546,851	182865,2	F II	00 (5)	958,528	104326,6	F I
4	547,875	182523,4	F II	3	1088,41	91877,1	F V
3	548,322	182374,6	F II	4	1139,60	87750,1	F VI
2	548,517	182309,8	F II				

*) λ nach Bowen; eingeklammerte Intensitäten der F I-Linien nach Bowen.

Tabelle 2.

Hochionisiertes Fluorspektrum im Gebiet des Quarzspektrographen.

I	λ_{Luft}	ν	Spektrum	I	λ_{Luft}	ν	Spektrum
0	4592,85	21766,9	F VI	1	2554,47	39135,3	F IV
2	3176,08	31476,2	F IV	1+	2551,61	39179,1	F IV
1	3167,74	31559,2	F IV	00	2548,45	39227,8	F IV
0	2882,99	34676,1	F IV	0+	2548,10	39233,2	F IV
2	2861,40	34937,7	F IV	0	2546,98	39250,5	F IV
2	2841,72	35179,6	F IV	1	2536,62	39410,7	F IV
5	2826,13	35373,7	F IV	3	2523,67	39612,9	F IV
3	2823,80	35402,9	F IV	00	2516,27	39729,4	F IV
4	2820,74	35441,3	F IV	2	2515,57	39740,4	F IV
0	2807,46	35608,9	F IV	2	2515,01	39749,3	F IV
1	2806,00	35627,4	F IV	0	2508,31	39855,4	F IV
2	2796,80	35744,7	F IV	1	2503,57	39930,8	F IV
3	2794,26	35777,2	F IV	0	2501,66	39961,3	F IV
1	2788,56	35850,3	F IV	1	2501,10	39970,3	F IV
3	2785,96	35883,7	F IV	0	2498,95	40004,8	F IV
2	2781,18	35945,4	F IV	0	2485,79	40216,5	F IV
1	2778,03	35986,1	F IV	1	2484,06	40244,5	F IV
0	2764,60	36160,9	F IV	0	2479,77	40314,1	F IV
1	2744,51	36425,6	F IV	1	2478,05	40342,1	F IV
0	2736,91	36526,7	F V	0	2475,31	40386,7	F IV
0	2723,25	36709,9	F IV	2	2463,79	40575,5	F IV
0	2721,06	36739,4	F V	1	2461,33	40616,2	F V
0	2718,34	36776,3	F IV	5	2456,92	40689,1	F IV
0	2713,54	36841,4	F IV	4	2451,58	40777,7	F IV
0	2712,88	36850,3	F V	2	2450,63	40793,5	F V
2	2707,17	36928,0	F V	2	2435,62	41044,8	F IV
1	2706,66	36935,0	F IV	00	2323,35	43028,0	F VI
1	2703,96	36971,9	F V	0	2315,39	43176,0	F VI
1	2702,30	36994,6	F V	3	2311,83	43242,5	F IV
3	2695,45	37088,5	F IV	5	2298,29	43497,2	F IV
1	2695,03	37094,3	F IV	2	2297,82	43506.1	F IV
1	2693,98	37108,8	F V	2	2294,17	43575,3	F IV
2	2688,11	37189,8	F IV	1	2286,69	43717,8	F IV
1	2682,60	37266,2	F IV	2	2285,22	43745,9	F IV
0	2648,18	37750.5	F IV	0	2280,72	43832,2	F IV
1	2640,63	37858,4	F IV	2	2273,65	43968,4	F IV
3	2635,37	37934,0	F IV	3	2271,97	44000,9	F IV
0	2634,49	37946,6	F IV	2	2252,72	44377,0	F V
3	2630,28	38007,4	F IV	1	2229,18	44845,5	F V
2	2626,74	38058,7	F IV	1	2211,07	45212,9	F IV
0d	2625,51	38076,5	F IV	0	2197,36	45494,9	F IV
2	2557,93	39082,3	F IV	4	2171,44	46037,8	F IV
00	2555,59	39118,1	F IV				

Die Spektralbilder in Fig. 1 und 2 (achtfache Vergrößerung) umfassen den Bereich λ 113 bis 275, in dem der linienreichste Teil des extrem ultravioletten Fluorspektrums liegt. Die Spektrogramme wurden von einem Vakuumfunken von 50 bis 70 kV und 0,3 μF erhalten. Die Aufnahme erfolgte mit einem Glasgitter mit dem Krümmungsradius 1 m, 1183 Ritzen je mm,

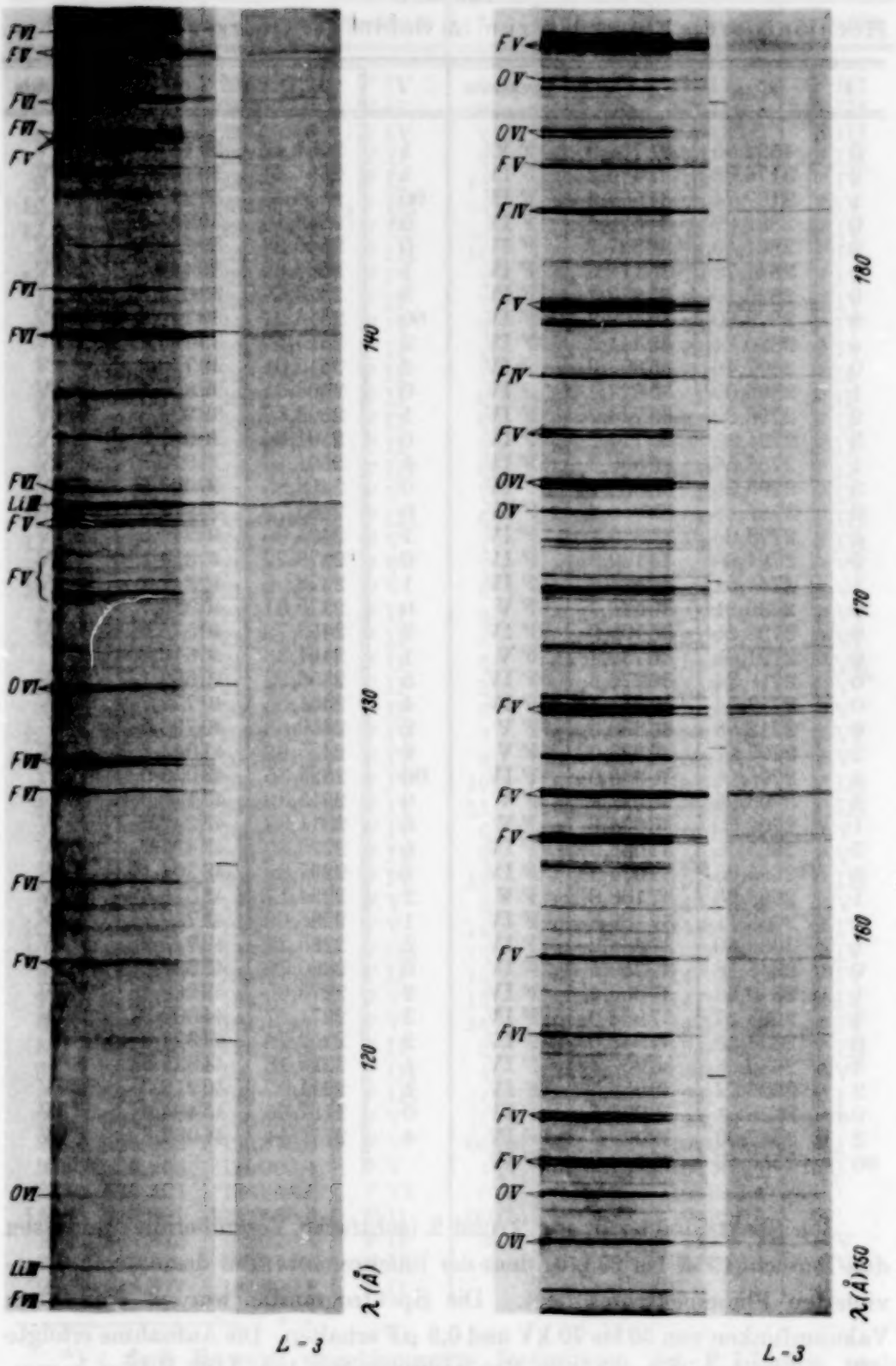

FVI
FV
FVII
FVII
FV
FVI
FVI
FVI
LIII
FV
FV
OVI
FVII
FVI
FVI
FVI
OVI
LIII
FVII
140
130
120
λ (Å)
L - 3
FV
OV
OVI
FV
FIV
FV
FIV
FV
OVI
OV
FV
FV
FV
FV
FVI
FVI
FV
OV
OVI
180
170
160
λ (Å) 150
L - 3

Fig. 1.

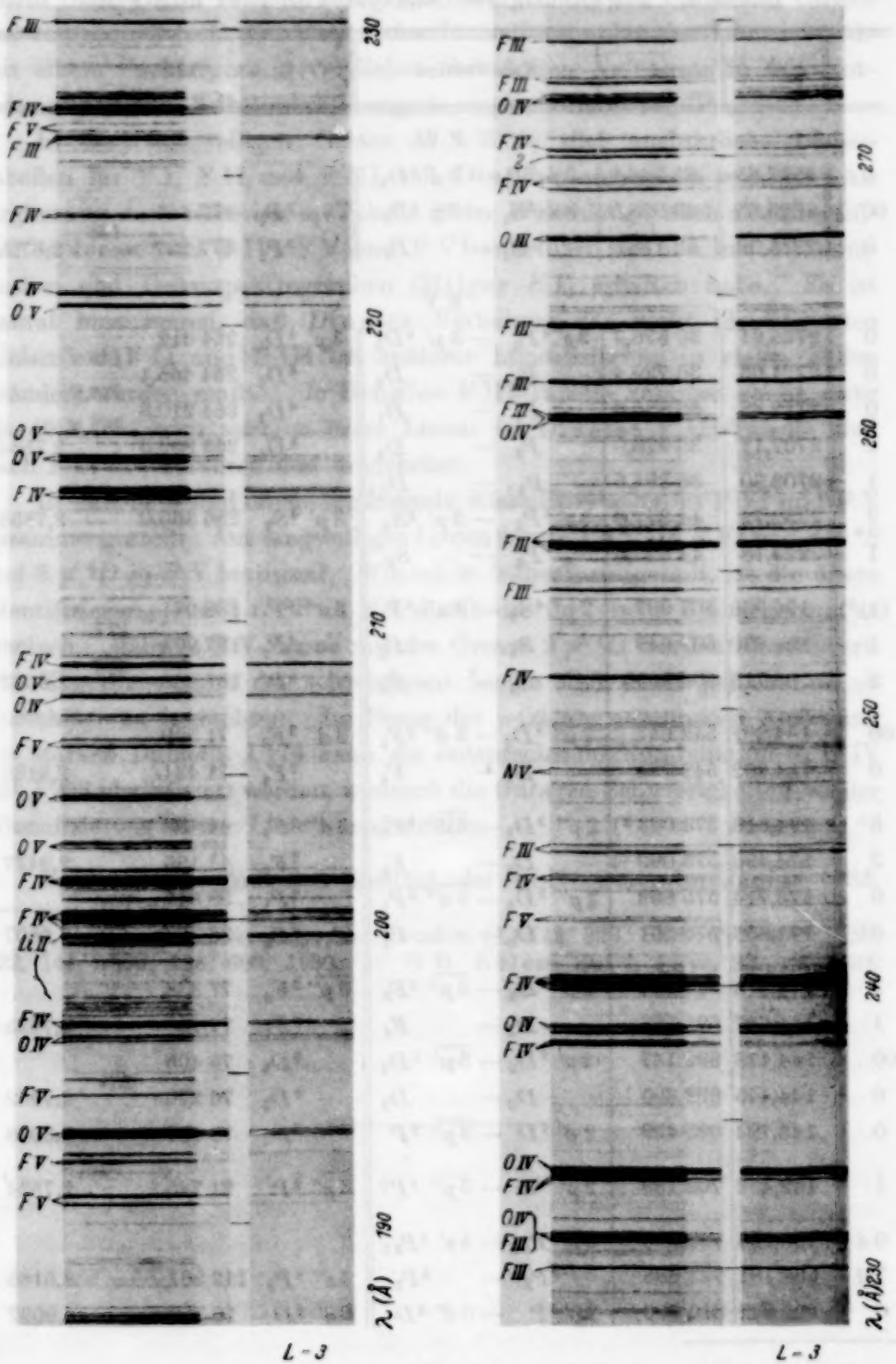

F III
F IV
F V
F III
F IV
F IV
O V
O V
O V
F IV
F IV
O V
O IV
F V
O V
O V
F IV
F IV
Li II
F IV
O IV
F V
O V
F V
F V
230
220
210
200
190
λ (Å)
L - 3
F III
F III
O IV
F IV
2
F IV
O III
F III
F III
F III
O IV
F III
F III
F IV
N V
F III
F IV
F V
F IV
O IV
F IV
O IV
F III
F III
270
260
250
240
λ (Å) 230
L - 3

Fig. 2.

Tabelle 3. Ergänzung zur Analyse von F VI und F V.

I	λ	ν	Kombination	Terme			
			F VI				
0	4592,85	21 766,9	$3p\ ^3P_2 - 3d\ ^3D_3$				
00	2323,35	43 028,0	$3s\ ^3S_1 - 3p\ ^3P_1$	$3p\ ^3P_1$	477 445		
0	2315,39	43 176,0	$S_1 - P_2$	$^3P_2$	477 297	*148*	2,8769
			F V				
0	2736,91	36 526,7	$3s'\ ^4P_3 - 3p'\ ^4D_3$	$3p'\ ^4D_1$	264 612		
0	2721,06	36 739,4	$P_2 - D_2$	$^4D_2$	264 466,1	*146*	
0	2712,88	36 850,3	$P_1 - D_1$	$^4D_3$	264 210,3	*255,8*	
2	2707,17	36 928,0	$P_3 - D_4$	$^4D_4$	263 809,0	*401,3*	2,7564
1	2702,30	36 994,6	$P_{21} - D_{32}$				
2	2252,72	44 377,0	$3s'\ ^4P_3 - 3p'\ ^4S_2$	$3p'\ ^4S_2$	256 360,0		2,7853
1	2229,18	44 845,5	$P_2 - S_2$				
(1)[1]	196,968	507 697	$2p''\ ^4S_2 - 3s''\ ^4P_1$	$3s''\ ^4P_1$	138 271		
1	196,870	507 949	$S_2 - P_2$	$^4P_2$	137 994	*277*	
2	196,713	508 355	$S_2 - P_3$	$^4P_3$	137 588	*406*	2,6537
00	184,282	542 647	$2p''\ ^2D_2 - 3d''\ ^2F_3$	$3d''\ ^2F_3$	71 529		
0	184,232	542 794	$D_3 - F_4$	$^2F_4$	71 431	*98*	2,9126
3⁻	174,513	573 023 [2]	$2p''\ ^2D_2 - \overline{3d''}\ ^2F_3$	$\overline{3d''}\ ^2F_3$	41 153		
3	174,490	573 099 [2]	$D_3 - F_4$	$^2F_4$	41 126	*27*	2,9477
0	173,714	575 659	$2p''\ ^2D_2 - \overline{3d''}\ ^2P_1$	$^2P_1$	38 517		
0⁺	173,656	575 851	$D_3 - P_2$	$^2P_2$	38 374	*143*	2,9607
1⁻	144,673	691 214	$2p'\ ^2D_2 - \overline{3p''}\ ^2F_3$	$\overline{3p''}\ ^2F_3$	77 338		
1	144,637	691 386	$D_3 - F_4$	$^2F_4$	77 189	*149*	2,7925
00	144,478	692 147	$2p'\ ^2D_2 - \overline{3p''}\ ^2D_2$	$^2D_2$	76 405		
0	144,445	692 305	$D_3 - D_3$	$^2D_3$	76 270	*135*	2,7962
0	143,794	695 439	$2p'\ ^2D - \overline{3p''}\ ^2P$	^2P	73 127		2,8088
1	142,422	702 139	$2p'\ ^2S - 3p''\ ^2P?$	$\overline{3p''}\ ^2P$	21 745 ?		2,7524
0 *d*	138,256	723 296	$2p'\ ^4P_{32} - 4s'\ ^4P_{21}$				
1 *d*	138,181	723 688	$^4P_3 - {}^4P_3$	$4s'\ ^4P_3$	112 261		3,6186
0	122,042	819 390	$2p'\ ^4P - 5d'\ ^4D$	$5d'\ ^4D$	16 559		4,9097

[1]) Auch F IV. — [2]) Früher als $2p'\ ^2D - 4p\ ^2P$ gedeutet.

einem Glanzwinkel von 5,6° und einer Abschirmung der Breite des Gitters auf 18 mm. Zwecks Schätzung des Ionisationsgrades der Linien wurde mit einem Spektrogramm verglichen, bei dessen Aufnahme in den Entladungskreis eine Selbstinduktionsspule eingeschaltet war.

In dem langwelligen Gebiet ($\lambda > 2000$) sind ausführliche Linientabellen für F I, F II und F III von Dingle[1]) angegeben worden. Als Ergänzung dazu habe ich in Tabelle 2 der Wellenlänge nach alle identifizierten Linien von F IV, F V und F VI angeführt, die ich mit Vakuumfunken und Quarzspektrographen (Hilger E 1) erhalten habe. Es ist darauf hinzuweisen, daß Dingles Verteilung der nicht identifizierten Linien auf F II und F III bei späterer Identifizierung in vielen Fällen geändert werden mußte. In Dingles F III-Tabelle kommen somit mehr als 40 F IV-Linien vor; mehrere Linien in Dingles F III-Tabelle sind nach F II überzuführen und umgekehrt.

In Tabelle 3 sind einige ergänzende Klassifizierungen in F VI und F V zusammengestellt. Aus langwelligen Linien wurde $3\,p\,{}^3P$ in F VI und $3\,p'\,{}^4S$ und $3\,p'\,{}^4D$ in F V bestimmt. Wie schon früher[2]) mitgeteilt, ist die ältere Identifizierung von $3\,s''\,{}^4P$ in F V durch die in Tabelle 3 angegebene zu ersetzen. Mehrere F V-Terme mit der Grenze $2\,p^2\,{}^1D$ wurden identifiziert. Die Klassifizierungen der schwächsten Linien sind dabei jedoch nur als Vorschläge zu betrachten. Im Sinne der jetzt angenommenen Auslegung des starken Dubletts λ 174 kann die entsprechende Kombination in O IV mit λ 252 identifiziert werden, wodurch die früheren Schwierigkeiten bei der Klassifizierung dieser Linie verschwinden.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, im Januar 1935.

---

[1]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 323, 1926; **117**, 407, 1928; **122**, 144, 1929; **128**, 600, 1930. — [2]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **92**, 19, 1934.

Über das mechanische Moment des Kobaltkernes.

Von **Hans Kopfermann** in Berlin-Charlottenburg und **Ebbe Rasmussen** in Kopenhagen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1935.)

Hyperfeinstrukturuntersuchungen an den Linien des violetten Multipletts $3\,d^7\,4\,s^2\,{}^4F - 3\,d^7\,4\,s\,4\,p\,{}^6F$ des Co I ergaben für das mechanische Moment des Kobaltkernes den Wert $I = {}^7/_2$.

In einer vorläufigen Notiz[1]) hatten wir mitgeteilt, daß die Analyse der Hyperfeinstruktur einiger Co I-Linien für das mechanische Moment des Kobaltkernes einen Wert von $I = {}^7/_2$ ergibt. Die Untersuchungen, die aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußten und die erst jetzt zu Ende geführt wurden, sind im folgenden genauer beschrieben.

Von den im Sichtbaren liegenden Linien des Co I, die mit Hilfe einer Hohlkathode erzeugt wurden, haben wir die Strukturen der Übergänge des zum Grundzustand des Co I führenden violetten Multiplette $3\,d^7\,4\,s^2\,{}^4F - 3\,d^7\,4\,s\,4\,p\,{}^6F$ genauer untersucht. Fig. 1 stellt das Multiplettermschema dieser Kombinationen dar. Einige Übergänge sind so schwach, daß sie nur in sehr langer Expositionszeit photographiert werden konnten, drei fehlen völlig. Trotzdem gelang es, aus der Analyse der sieben in Fig. 1 eingezeichneten Linien die Hyperfeinstrukturaufspaltungen sämtlicher zu dem Multiplett gehörigen Terme zu bestimmen.

Die Aufspaltungsbilder der analysierten Linien sind in Fig. 2 wiedergegeben. Die Anordnung ist so gewählt, daß von oben nach unten die J-Werte der Terme abnehmen. Wie man sieht, hat die erste Linie eine weite wohldefinierte Struktur; bei den nachfolgenden Aufspaltungsbildern nimmt die Gesamtbreite ab, während gleichzeitig die Komponenten so stark ineinandergreifen, daß die Strukturen nur mangelhaft aufgelöst sind. Die vorletzte Linie wird wieder breiter und die letzte zeigt ein gut aufgelöstes Aufspaltungsbild. Charakteristisch ist weiterhin, daß bei den ersten Linien die stärkste Komponente nach kurzen Wellen hin liegt, bei den drei letzten dagegen nach langen Wellen. Diese Befunde zeigen, daß beim oberen Termmultiplett (^6F) die Hyperfeinstrukturaufspaltung mit abnehmendem J abnimmt, beim unteren Termmultiplett (^4F) mit abnehmendem J zunimmt.

---

[1]) Hans Kopfermann u. Ebbe Rasmussen, Naturwissensch. **22**, 291, 1934.

Im einzelnen ergibt die Analyse dieser Aufspaltungsbilder:

1. $\lambda = 4268$ Å ($^4F_{3/2} - {}^6F_{1/2}$). (Siehe Fig. 3).

Die Linie besteht aus vier wohlgetrennten Komponenten mit den Abständen 0,177; 0,144 und 0,108 cm^{-1}. Die Intensitäten nehmen in regelmäßiger Weise nach kurzen Wellen hin ab. Das Aussehen der Linie zeigt, daß nur einer der beiden Multiplettterme merklich aufspaltet. Da der J-Wert des oberen Zustandes $^1/_2$ beträgt, so kann die Struktur der Linie wesentlich nur durch die Aufspaltung des unteren Zustandes bedingt werden. Wenn der obere Term überhaupt aufspaltet, so kann diese Aufspaltung, wie die Breite der beiden mittleren Komponenten zeigt, 0,05 cm^{-1} nicht überschreiten. Aus der Analyse der Linie $\lambda = 4303$ Å (siehe unten) möchten wir

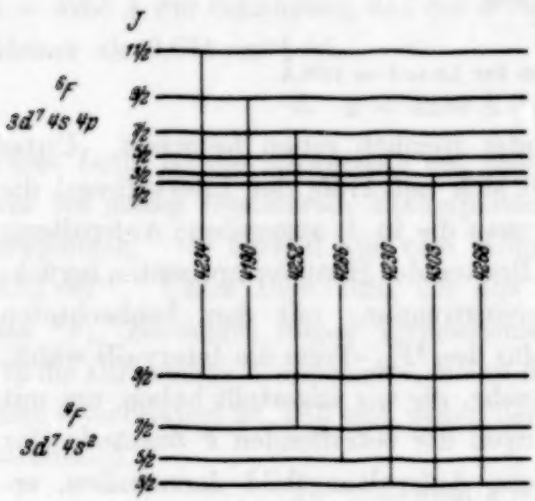


Fig. 1. Multiplettschema der untersuchten Linien.

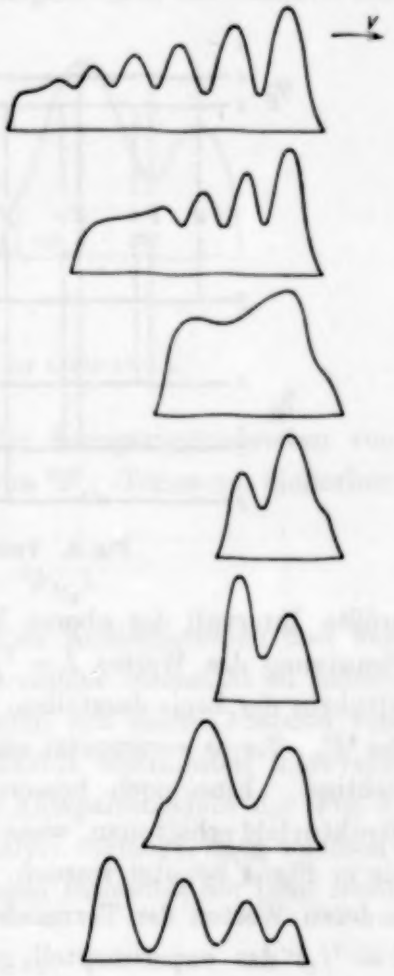


Fig. 2. Aufspaltungsbilder der untersuchten Linien.
(Nach Photometerkurven gezeichnet.)

schließen, daß die Aufspaltung des $^6F_{1/2}$-Terms geringer ist. Da sich mangels anderer Kombinationen mit dem $^6F_{1/2}$-Term nicht entscheiden läßt, wie groß diese Aufspaltung ist, werden wir im folgenden die Abstände der Komponenten von $\lambda = 4268$ Å als die Termaufspaltungen des

$^4F_{3/2}$-Terms ansehen. Das Intervallverhältnis entspricht sehr genau dem Wert $I = {}^7/_2$[1]).

$$2.\quad \lambda = 4303\ \text{Å}\ (^4F_{3/2} - {}^6F_{3/2}).$$

Es wurden zwei Komponenten beobachtet, von denen die langwelligere, welche die intensivere ist, einen schwachen langwelligen Begleiter besitzt. Die Abstände der drei Komponenten betragen 0,11 und 0,210 cm^{-1}. Durch den Abstand des langwelligen Begleiters von der Hauptkomponente ist das

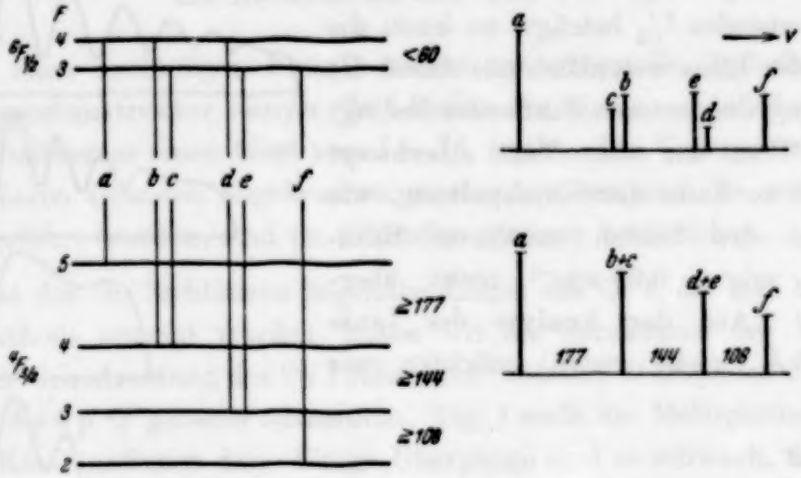


Fig. 3. Termschema der Linie $\lambda = 4268$ Å.

größte Intervall des oberen Zustandes ziemlich genau festgelegt. Unter Benutzung des Wertes $I = {}^7/_2$ läßt sich mit Hilfe der Intervallregel die Struktur der Linie darstellen, wenn man die in 1. angegebene Aufspaltung des $^4F_{3/2}$-Terms voraussetzt und die Breiten der Hauptkomponenten berücksichtigt. Eine noch bessere Übereinstimmung mit dem beobachteten Strukturbild erhält man, wenn man für den $^4F_{3/2}$-Term die Intervalle wählt, die in Fig. 4 benutzt wurden. Versuche, die wir angestellt haben, um mit anderen Werten der Termaufspaltungen der betreffenden F-Zustände (für $I = {}^7/_2$) das experimentell gefundene Aufspaltungsbild darzustellen, ergaben schlechtere Übereinstimmung. Nimmt man nun die so ermittelten Intervalle des $^4F_{3/2}$-Terms zur Darstellung der unter 1. besprochenen Linie $\lambda = 4268$ Å, so folgt für die Aufspaltung des $^6F_{1/2}$-Terms ein Wert von etwa 0,02 Å. Wenn wir auf die Genauigkeit dieser Angabe auch keinen

[1]) Bei Aufspaltung des oberen Zustandes innerhalb der oben angegebenen Grenze würde sich auch die des unteren entsprechend (aber nicht wesentlich) vergrößern. Das Intervallverhältnis der Komponenten wird dadurch nicht geändert.

allzu großen Wert legen möchten, so spricht doch die Analyse von $\lambda = 4303$ Å ebenfalls dafür, daß der ${}^6F_{1/2}$-Zustand keine merkliche Aufspaltung besitzt.

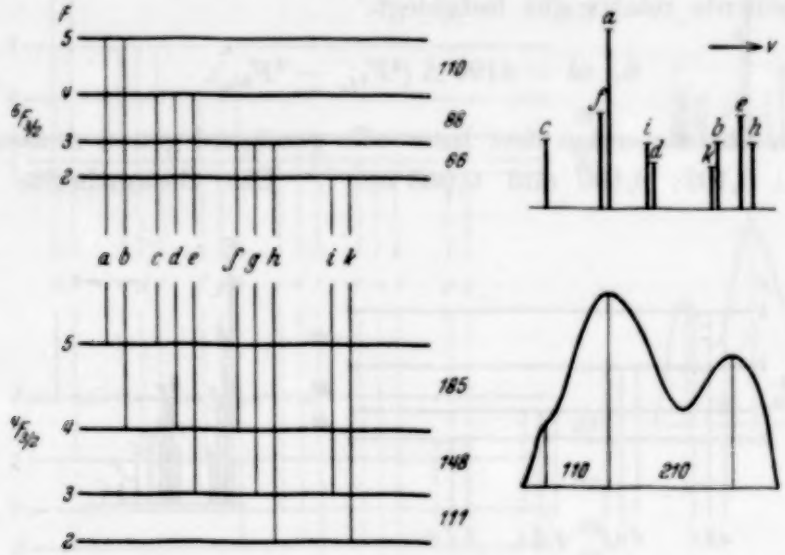


Fig. 4. Termschema und Strukturbild der Linie 4303 Å.

Wir werden daher unter Berücksichtigung der Komponentenbreiten von $\lambda = 4268$ Å nur behaupten, daß der a-Faktor des ${}^6F_{1/2}$-Terms mit Sicherheit kleiner als 0,015 cm^{-1} ist.

3. $\lambda = 4230$ Å $({}^4F_{5/2} - {}^6F_{3/2})$.

Diese Linie ist die schwächste der untersuchten Kombinationen und war nur bei mäßig versilberten Etalonplatten mit einiger Intensität zu photographieren. Sie besteht aus zwei Komponenten mit einem Abstand von 0,12 cm^{-1}. Unter Benutzung der aus $\lambda = 4303$ Å bestimmten Intervalle des ${}^6F_{3/2}$-Zustandes folgen Termschema und Aufspaltungsbild der Fig. 5. Ob die kurzwellige Komponente, wie es die Analyse verlangt, nach wachsendem r verbreitert ist, ließ sich wegen der geringen Intensität der Linie nicht feststellen.

4. $\lambda = 4286$ Å $({}^4F_{5/2} - {}^6F_{5/2})$.

Mit Hilfe der aus $\lambda = 4230$ Å analysierten Termaufspaltung des ${}^4F_{5/2}$-Terms ergibt sich die Aufspaltung des ${}^6F_{5/2}$-Terms (siehe Fig. 6).

5. $\lambda = 4252$ Å $({}^4F_{7/2} - {}^6F_{7/2})$.

Da von den Termen dieser Linie keine Kombinationen mit anderen Zuständen beobachtet werden konnten, das Aufspaltungsbild außerdem besonders wenig gegliedert ist, so dürften die in Fig. 7 angegebenen Term-

intervalle, vor allem die des oberen Zustandes nicht allzu genau sein. Der untere Zustand wird durch den schwachen kurzwelligen Begleiter der Hauptkomponente relativ gut festgelegt.

6. $\lambda = 4190$ Å $(^4F_{9/2} - {}^6F_{9/2})$.

Wir konnten nur die ersten drei Intervalle genügend genau messen. Ihre Werte sind: 0,107; 0,100 und 0,083 cm^{-1}. Die Gesamtbreite beträgt

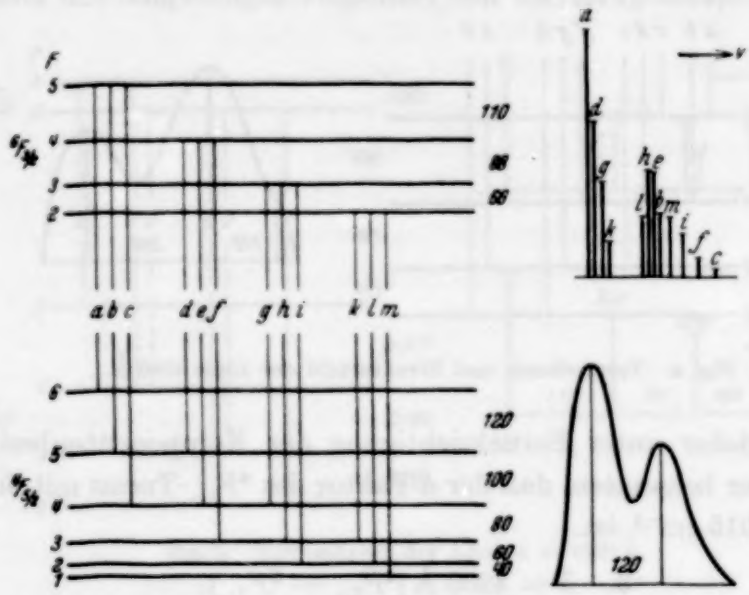


Fig. 5. Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 4230$ Å.

0,50 cm^{-1}. Nach dem Aussehen dieses Überganges könnte man schließen, daß nur der obere Zustand $(^6F_{9/2})$ eine Aufspaltung besitzt und daß die letzten Komponenten zu nahe beisammen liegen, um aufgelöst werden zu können. Das Abstandsverhältnis der ersten Komponenten, das nicht der Intervallregel folgt, deutet aber darauf hin, daß auch der untere Zustand — allerdings nur schwach — aufspaltet. Wir haben durch sehr viele Messungen sichergestellt, daß die angegebenen Intervalle richtig sind; vor allem ist die Größe der ersten beiden Abstände sehr genau festgelegt. Setzt man also eine Aufspaltung des unteren Zustandes voraus, so muß man auf Grund der Intensitätsregeln erwarten, daß die Übergänge $\Delta F = 0$, die für große F extrem stark sind, der Struktur der Linie das charakteristische Aussehen geben. Die dazwischenliegenden schwächeren Komponenten, die nicht als Einzellinien zu sehen sind, die aber durch Schwerpunktsverlagerungen die Abstände der starken Komponenten verschieben können, erzeugen die Abweichungen von der Intervallregel und die Verschmierung der Struktur

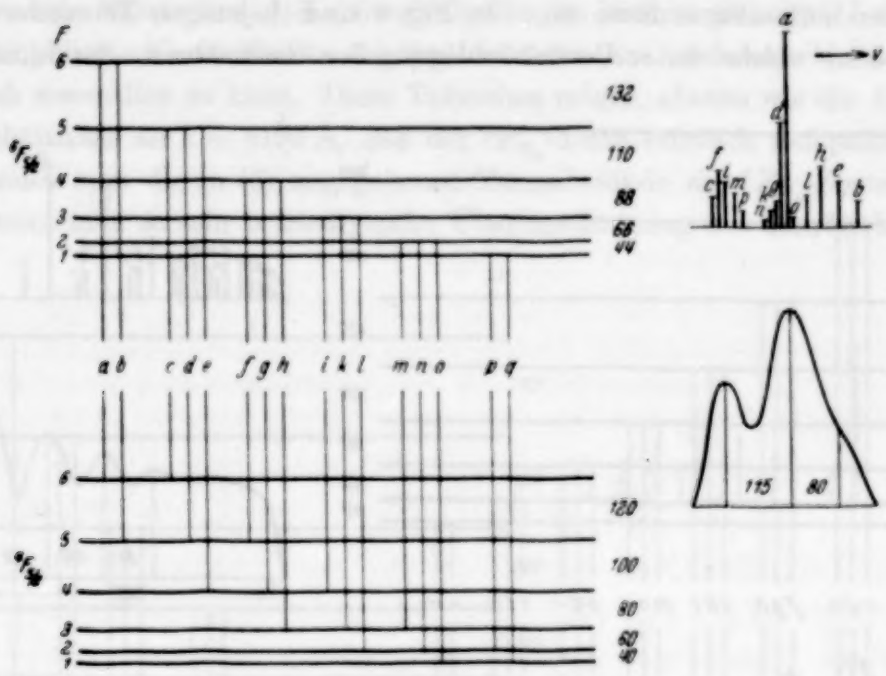


Fig. 6. Termschema der Linie $\lambda = 4286$ Å.

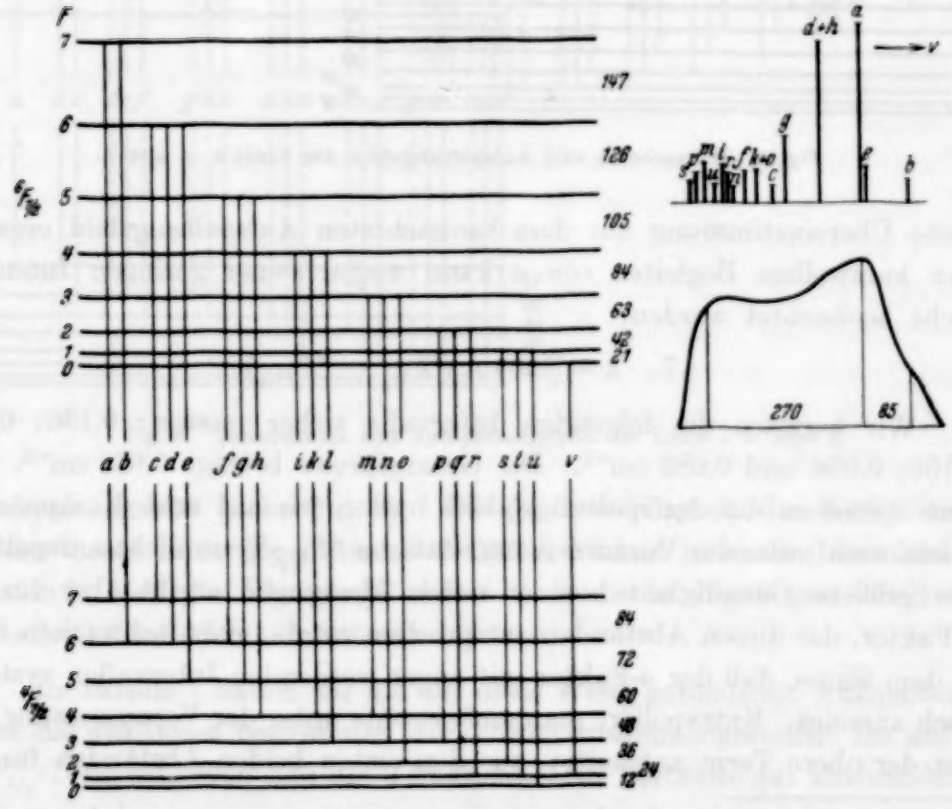


Fig. 7. Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 4252$ Å.

nach der langwelligen Seite hin. In Fig. 8 sind diejenigen Termintervalle angegeben, welche unter Berücksichtigung der Gesamtbreite der Linie die

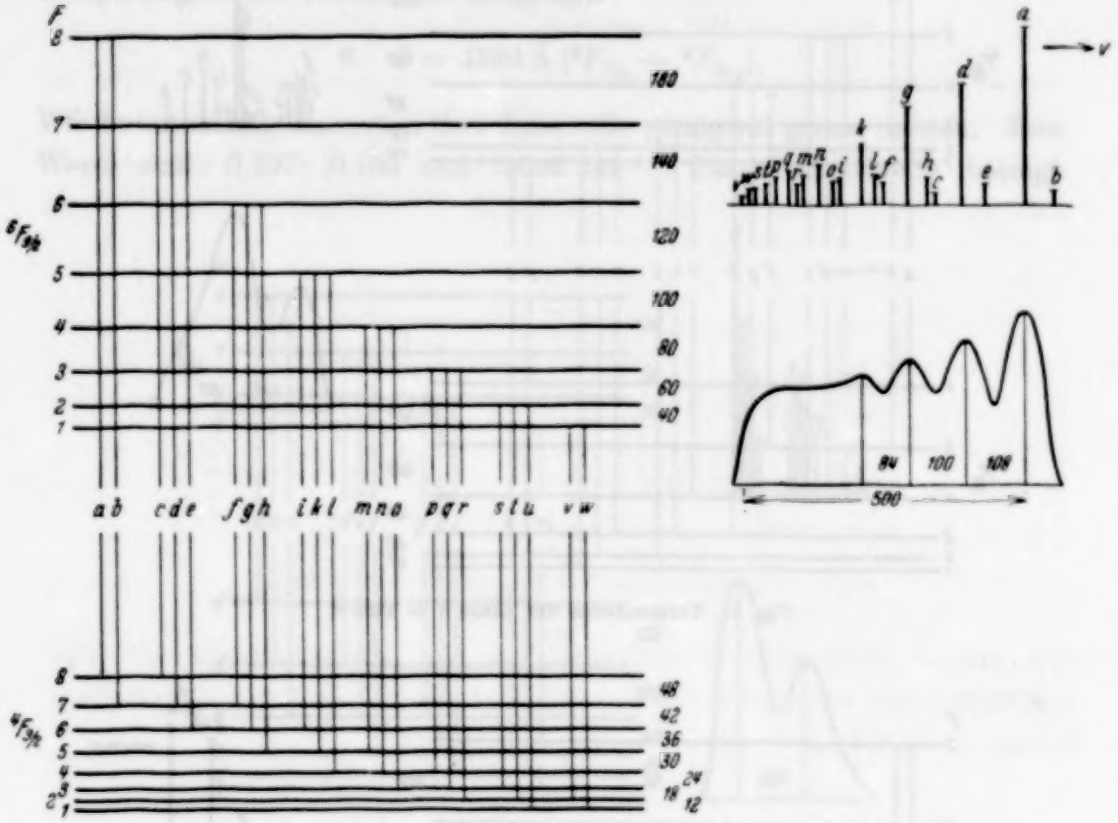


Fig. 8. Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 4190$ Å.

beste Übereinstimmung mit dem beobachteten Aufspaltungsbild ergaben. Der kurzwellige Begleiter von a kann wegen seiner geringen Intensität nicht beobachtet werden.

7. $\lambda = 4234$ Å $({}^4F_{9/2} - {}^6F_{11/2})$.

Wir konnten die folgenden Intervalle sicher messen: 0,136; 0,123, 0,109; 0,096 und 0,082 cm^{-1}. Die Gesamtbreite beträgt 0,658 cm^{-1}. Aus dem Aussehen des Aufspaltungsbildes hatten wir auf acht Komponenten geschlossen unter der Voraussetzung, daß der ${}^4F_{9/2}$-Term nicht aufspaltet[1]). Die größere Genauigkeit unserer neuen Messungen ergibt aber für den a-Faktor, der diesen Abständen entsprechen würde, einen schwachen Gang in dem Sinne, daß der a-Faktor mit enger werdenden Intervallen systematisch ansteigt. Extrapoliert man andererseits unter der Voraussetzung, daß nur der obere Term aufspaltet, aus den ersten beiden Abständen für ver-

[1]) Siehe unsere vorläufige Mitteilung l. c.

schiedene Werte von I die Gesamtbreite, so kommt zwar für $I = {}^7/_2$ die extrapolierte Gesamtbreite der beobachteten am nächsten; sie wird aber doch wesentlich zu klein. Diese Tatsachen zeigen, ebenso wie die Abstandsverhältnisse an $\lambda = 4190$ Å, daß der ${}^4F_{9/2}$-Term schwach aufspaltet. Verwendet man die in (6) angegebenen Termabstände des ${}^4F_{9/2}$-Zustandes, so kommt man zu sehr befriedigender Übereinstimmung mit dem beobachteten

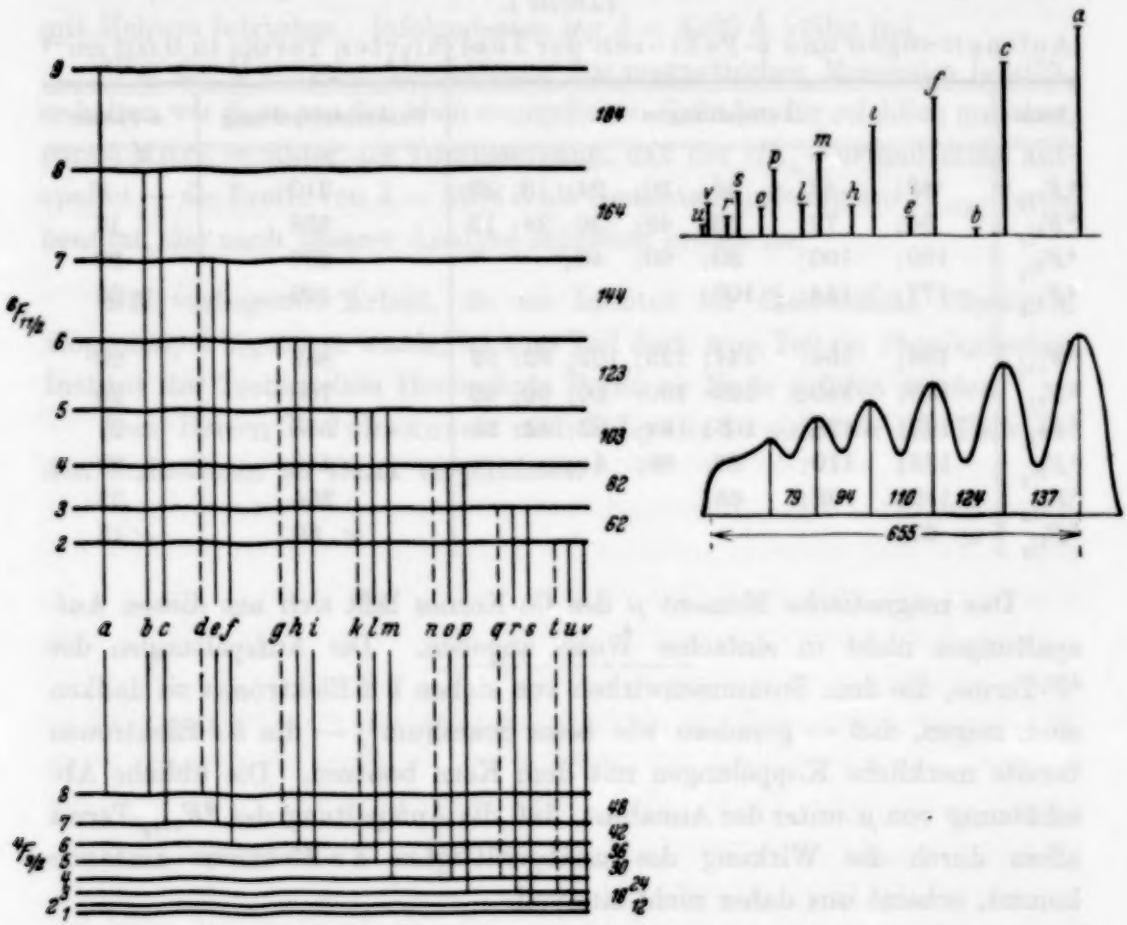


Fig. 9. Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 4234$ Å.

Aufspaltungsbild (siehe Fig. 9). Die größere Klarheit des Aufspaltungsbildes dieser Linie gegenüber $\lambda = 4190$ Å kommt in erster Linie dadurch zustande, daß die Übergänge $\Delta F = +1$, die in Fig. 9 gestrichelt sind, verschwindend kleine Intensität besitzen.

In Tabelle 1 haben wir die auf diese Weise gefundenen Aufspaltungen und die aus ihnen bestimmten a-Faktoren zusammengestellt. Bis auf den ${}^6F_{1/2}$-Term schließen sich die a-Faktoren aller Zustände gut aneinander an. Ob es sich bei jenem um eine Anomalie handelt oder nicht, können wir nicht

entscheiden. Da es bei $\lambda = 4268$ Å nach Kaysers Handbuch mehrere dicht benachbarte Linien fast derselben Wellenlänge gibt, haben wir, um sicher zu sein, daß es sich um die angegebene Kombination handelt, mit dem Kopenhagener Gitter Aufnahmen unserer Lichtquelle gemacht und die dabei allein auftretende Linie $\lambda = 4368{,}03$ Å als den Übergang $^4F_{3/2} - {}^6F_{1/2}$ identifiziert.

Tabelle 1.

Aufspaltungen und a-Faktoren der analysierten Terme in 0,001 cm^{-1}

Term	Aufspaltungen	Gesamtaufspaltung	a-Faktor
$^4F_{9/2}$	48; 42; 36; 30; 24; 18; 12	210	6
$^4F_{7/2}$	84; 72; 60; 48; 36; 24; 12	336	12
$^4F_{5/2}$	120; 100; 80; 60; 40;	400	20
$^4F_{3/2}$	≥ 177; ≥ 144; ≥ 108;	≥ 429	≥ 35
$^6F_{11/2}$	184; 164; 144; 123; 103; 82; 62	862	20
$^6F_{9/2}$	160; 140; 120; 100; 80; 60; 40	700	20
$^6F_{7/2}$	147; 126; 105: 84; 63; 42; 21	588	21
$^6F_{5/2}$	132; 110; 88; 66; 44;	440	22
$^6F_{3/2}$	110; 88; 66;	264	22
$^6F_{1/2}$	< 60;	< 60	< 15

Das magnetische Moment μ des Co-Kernes läßt sich aus diesen Aufspaltungen nicht in einfacher Weise angeben. Die Aufspaltungen der ^4F-Terme, die dem Zusammenwirken von sieben 3 d-Elektronen zu danken sind, zeigen, daß — geradeso wie beim Scandium[1]) — die 3 d-Elektronen bereits merkliche Koppelungen mit dem Kern besitzen. Die übliche Abschätzung von μ unter der Annahme, daß die Aufspaltung des $^6F_{11/2}$-Terms allein durch die Wirkung des unabgesättigten 4 s-Elektrons zustande kommt, scheint uns daher nicht sinnvoll.

Als die hier beschriebenen Versuche bereits abgeschlossen waren, erschien eine Abhandlung von More[2]), in der aus der Hyperfeinstruktur, vor allem der roten Co I-Linien, ebenfalls der Wert des Kernmomentes des Kobaltkernes zu $I = {}^7/_2$ bestimmt wird. More hat von den violetten Kombinationen nur zwei Linien gemessen, nämlich $\lambda = 4190$ Å und $\lambda = 4234$ Å. Bezüglich der letzteren stimmen seine Messungen ausgezeichnet

[1]) Siehe H. Kopfermann u. E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **92**, 82, 1934. — [2]) K. R. More, Phys. Rev. **46**, 470, 1934. Es sei hier noch eine Notiz von Grace erwähnt, auf die wir durch die Moresche Arbeit hingewiesen wurden (Phys. Rev. **43**, 762, 1933), in der aus Strukturen von ultravioletten Co-Linien auf ein Moment $I \geq {}^5/_2$ geschlossen wurde.

mit den unsrigen überein. Seine Angaben über $\lambda = 4190$ Å dagegen weichen von den unsern etwas ab. Eine Nachprüfung unserer Messungen an dieser Stelle gab uns keinen Grund, an deren Richtigkeit zu zweifeln, zumal More bemerkt, daß bei seinen Aufnahmen gerade $\lambda = 4190$ Å von einer starken Nachbarlinie zum Teil überdeckt wird. Da er Argon als Füllgas für seine Lampe benutzt hat, so handelt es sich augenscheinlich um die starke Argonlinie $\lambda = 4190{,}714$ Å. Wir haben unsere Hohlkathode mit Helium betrieben. Infolgedessen lag $\lambda = 4190$ Å völlig frei.

Was die Moresche Abschätzung des magnetischen Momentes betrifft, so halten wir diese aus den oben angegebenen Gründen für reichlich unsicher, zumal More — unter der Voraussetzung, daß der ${}^4F_{9/2}$-Zustand nicht aufspaltet — die Breite von $\lambda = 4234$ Å als Gesamtaufspaltung des ${}^6F_{11/2}$-Terms benutzt, die nach unserer Analyse erheblich größer ist.

Die vorliegende Arbeit, die im Institut für theoretische Physik in Kopenhagen begonnen wurde, ist zum Teil dort, zum Teil im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin zu Ende geführt worden.

Den Herren B. Johannsen und J. Lyshede sind wir für Hilfe bei den Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

Optische Messungen von Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten.

Von **Ch. Bachem** und **E. Hiedemann** in Köln.

(Eingegangen am 2. Februar 1935.)

Nach einer früher beschriebenen optischen Methode werden die Ultraschallgeschwindigkeiten von Toluol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und m-Xylol gemessen. Die Relativgenauigkeit liegt bei 0,1‰; die zur Zeit erreichte Absolutgenauigkeit bei 1‰. Beide Genauigkeiten lassen sich durch geeignete Maßnahmen noch erheblich verbessern.

Für Präzisionsmessungen von Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten[1]) und festen Körpern[2]) haben wir eine optische Methode entwickelt, über deren Prinzip wir bereits verschiedentlich berichtet haben. Wie Lucas und Biquard[3]) sowie Debye und Sears[4]) gezeigt haben, kann man eine von Ultraschallwellen durchsetzte Flüssigkeit als optisches Gitter benutzen und aus der Beugung an diesem Ultraschallwellengitter die Gitterkonstante und damit die Ultraschallgeschwindigkeit berechnen. Wir haben es vorgezogen, statt der Berechnung der Gitterkonstante aus der Beugung die Gitterkonstante selbst unmittelbar zu messen. Wie wir früher gezeigt haben, läßt sich dieses Gitter als recht scharfes Streifensystem sowohl bei stehenden wie auch bei fortschreitenden[5]) Wellen sichtbar machen.

Die Sichtbarmachung gelingt mittels der Dichteunterschiede in dem von Schallwellen durchsetzten Medium, und wir haben daher in den ersten Mitteilungen unsere Methode als eine Art von Schlieren-Methode gekennzeichnet. Sie unterscheidet sich aber von den üblichen Schlieren-Methoden in charakteristischer Weise dadurch, daß die *regelmäßige* Dichteverteilung als eine Art von Abbildungssystem benutzt wird. Die sinusförmige Dichteverteilung wirkt nämlich ähnlich wie ein System von nebeneinanderliegenden Zylinderlinsen, so daß ein paralleles Lichtbündel, das groß gegenüber der Wellenlänge ist, zu einem System von Brennlinien konvergiert[6]). Diese Streifen sind im Mikroskop ohne weiteres sichtbar und infolge der Art ihrer Entstehung sehr viel lichtstärker und schärfer als ein Schlieren-Bild.

---

[1]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734, 1934; **88**, 395, 1934; Ch. Bachem u. E. Hiedemann, ebenda **89**, 502, 1934; **91**, 418, 1934; E. Hiedemann u. N. Seifen, ebenda **91**, 413, 1934. — [2]) E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, Naturwissensch. **22**, 465, 1934; ZS. f. Phys. **90**, 322, 1934. — [3]) R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Radium **3**, 464, 1932. — [4]) P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 410, 1932. — [5]) Ch. Bachem, ZS. f. Phys. **87**, 738, 1934. — [6]) R. Lucas u. P. Biquard, l. c.

Die Messungen, über die hier kurz berichtet werden soll, wurden an stehenden Ultraschallwellen vorgenommen, bei welchen der Streifenabstand gleich einer halben Wellenlänge ist. Die Küvette, welche die üblichen Abmessungen besitzt, wurde so konstruiert[1]), daß sich die Meßflüssigkeit in ein Temperaturbad bringen läßt. Die Temperatur betrug bei den unten angegebenen Schallgeschwindigkeiten durchweg 25,0° C $\pm$ 0,05°. Der Ultraschallquarz wurde durch einen kristallgesteuerten zweistufigen Sender angeregt. Durch Verwendung eines Piezoquarzes in Variohalterung (hergestellt von Dr. Steeg und Reuter in Bad Homburg v. d. H.) konnte die Senderfrequenz innerhalb geringer Grenzen geändert werden, was die Abstimmung auf optimale Bedingungen für die Ausbildung stehender Wellen sehr erleichterte. Da die Genauigkeit der Frequenzangabe des Piezoquarzes $\pm$ 0,3‰ beträgt und erfahrungsgemäß die mögliche Rückwirkung des Senders auf den Steuerquarz eine maximale Frequenzänderung der gleichen Größe zur Folge haben kann, ist die Frequenz unter diesen Umständen nur mit einer Ungenauigkeit von 0,6‰ bekannt; eine absolute Messung der Ultraschallgeschwindigkeit von größerer Genauigkeit erfordert dann noch eine besondere Frequenzmessung hoher Genauigkeit.

Da die Apparatur zunächst für Messungen der Kompressibilität elektrolytischer Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration benutzt werden soll, für welchen Zweck nur die relative Meßgenauigkeit sehr groß sein muß, haben wir bei den hier berichteten Messungen auf eine genauere Frequenzbestimmung verzichtet, die bei einer geplanten späteren Benutzung der Apparatur zur absoluten Messung von Schallgeschwindigkeiten Anwendung finden wird.

Um Fehler durch mangelnde Parallelität des benutzten Lichtbündels sowie sonstige Fehler, die aus Mängeln der optischen Justierung herrühren könnten, auszuschalten, wurde die Wellenlängenmessung so ausgeführt, daß bei feststehender Lichtquelle und feststehendem Ablesemikroskop die ganze Küvette mittels Spindelkomparators meßbar verschoben wurde. Es wurde der Abstand von 200 Streifen, d. i. 100 Wellenlängen gemessen; die hierzu nötige Verschiebung der Küvette um etwa 25 mm ließ sich auf $\pm$ 3 μ, in günstigen Fällen sogar auf $\pm$ 1 μ bestimmen, das entspricht einer Genauigkeit der Wellenlängenmessung von 0,1‰ bzw. 0,03‰ im bisher günstigsten Falle.

---

[1]) *Anmerkung*: Auf die Beschreibung apparativer Einzelheiten kann hier verzichtet werden, da diese demnächst in einer ausführlichen Veröffentlichung des erstgenannten Verfassers eingehend mitgeteilt werden sollen.

Es seien im Anschluß die Meßergebnisse einiger Flüssigkeiten mitgeteilt. Jede angegebene Längenmessung ist bereits das Mittel aus sechs Messungen, die so gewonnen wurden, daß der Abstand vom 0. bis 200. Streifen, vom 1. bis 201. Streifen, vom 5. bis 205. Streifen usw. gemessen und diese Messungen gemittelt wurden.

Toluol. Benutzt wurde ein Kahlbaum-Präparat der Bezeichnung: „Toluol frei von Schwefel für analytische Zwecke und zur Molekulargewichtsbestimmung".

Meßreihe	Abstand von 200 Streifen in mm	Frequenz in kHz	Ultraschallgeschwindigkeit in m/sec.
1	25,081	5196,3	$1303{,}2_8$
2	25,082	5196,5	$1303{,}4_0$
3	25,082	5196,5	$1303{,}4_0$
4	25,079	5197,0	$1303{,}3_6$
5	25,075	5197,7	$1303{,}3_2$

Schallgeschwindigkeit bei 25,0° C. Mittelwert: $\mathbf{1303{,}3_5}$ m/sec.
Mittlere Abweichung: $\pm$ 0,04 m/sec oder etwa 0,03‰.

Benzol. Das gemessene Benzol war ein Kahlbaum-Präparat aus der Klasse: „Flüssigkeiten von bestimmtem Brechungsindex". Wegen der starken Absorption war die Messung mittels stehender Wellen nur verhältnismäßig ungenau möglich. Die Ergebnisse von sechs Meßreihen für die Ultraschallgeschwindigkeit waren in m/sec: 1300,2, 1299,3, 1299,0, 1299,0, 1299,0 und 1300,2. Mittelwert: **1299,6** m/sec bei 25,0° C.

Tetrachlorkohlenstoff. Für die Messungen wurde ein Kahlbaum-Präparat der gleichen Klasse wie Benzol benutzt. Auch in dieser Flüssigkeit war bei der benutzten Frequenz die Schallabsorption so stark, daß die Messungen mit stehenden Wellen weniger genau auszuführen waren. Ergebnisse einiger Meßreihen für die Schallgeschwindigkeit in m/sec: 921,4, 921,4, 921,1, 920,7 und 921,4. Mittelwert bei 25,0° C. **921,2** m/sec.

m-*Xylol.* Zur Messung wurde das Kahlbaum-Präparat „meta-Xylol, rein" benutzt: Hierbei wurde die Messung mit stehenden Wellen nicht durch zu starke Schallabsorption erschwert. Ergebnisse von vier Meßreihen in m/sec: $1322{,}0_8$, $1321{,}7_0$, $1322{,}1_3$ und $1321{,}9_5$. Mittelwert bei 25,0° C $\mathbf{1321{,}9_6}$ m/sec. Mittlere Abweichung $\pm$ 0,1‰.

Die Genauigkeit für relative Messungen liegt bei einigermaßen günstigen Umständen bei etwa 0,1‰. Wegen der bisher benutzten einfachen Art der Frequenzbestimmung ist die zurzeit erreichte Genauigkeit für absolute Messungen erst etwa 1‰. Doch lassen sich durch geeignete Maßnahmen

beide Genauigkeiten noch erheblich steigern. Die jetzt bereits vorliegenden Meßergebnisse und Erfahrungen berechtigen jedenfalls zu der Hoffnung, daß es gelingen wird, unsere Methode zu einer Meßmethode besonders hoher Genauigkeit auszubauen.

Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen, dem Leiter der Abteilung, danken wir für sein Interesse und die Förderung unserer Untersuchungen. Herrn cand. phil. E. Schreuer möchten wir für technische Hilfe bei der Ausführung der Messungen danken.

Die Helmholtz-Gesellschaft ermöglichte uns die Durchführung dieser Arbeit durch Beschaffung des benutzten Komparators und der Meßküvette. Andere Teile der Apparatur wurden aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Johann-Hampsohn-Stiftung an der Universität Köln beschafft. Allen diesen Stellen sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität, im Januar 1935.

Untersuchungen über den Starkeffekt im Molekülspektrum des Stickstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs.

Von **Walter Rave** in Kiel.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1935.)

Versuche eine Frequenzänderung durch elektrische Felder im Bandenspektrum des N_2^+ sowie des CO^+ nachzuweisen, verliefen ergebnislos. Der Stark-Effekt an den Fulcher-Banden des Wasserstoffmoleküls wurde quantitativ bis zu Feldern von 664 kV/cm ausgemessen und eine Abhängigkeit von Schwingung und Rotation nachzuweisen versucht.

Die Versuche, den Stark-Effekt im Molekülspektrum nachzuweisen, reichen schon bis zur Entdeckung des Stark-Effektes im Atomspektrum zurück. Bisher ist es jedoch nur beim Wasserstoffmolekülspektrum gelungen, eine Aufspaltung und Verschiebung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes festzustellen. Darüber liegen eingehende Arbeiten von Kiuti[1]) vor. Er untersuchte das ganze sichtbare Spektralgebiet bei Feldern bis zu 150 kV/cm nach der Lo Surdo-Methode. Da aber eine Einordnung der Wasserstoffbandenlinien nach Oszillations- und Rotationsübergängen damals noch nicht vorhanden war, zeigt seine Zusammenstellung keine Systematik.

An irgendwelchen anderen Banden ist ein Stark-Effekt bisher noch nicht nachgewiesen. Ebensowenig wie Stark bei seinen ersten Untersuchungen der Stickstoffbanden, konnte Yoshida[2]) an den positiven und negativen Banden des Stickstoffs im Gebiet von 4000 bis 5000 Å bei Feldstärken bis zu 165 kV/cm einen Effekt nachweisen. Steubing[4]) fand bei den zwei negativen Stickstoffbanden 3914 Å und 4278 Å bei Feldstärken bis zu 74 kV/cm weder eine Aufspaltung noch eine Verschiebung. Er stellte nur eine Intensitätsabnahme im elektrischen Felde fest. Gleichfalls erfolglos wurden von Steubing[2]) die ultravioletten Kohlenoxydbanden zwischen 2300 und 2500 Å, sowie die Bande 3064 Å in Feldern bis zu 67 kV/cm untersucht. Die neueste Arbeit auf diesem Gebiet ist von Svensson[5]), der an den Ångström-Banden 4835, 4511, 4393 und 4123 Å des Kohlenoxydmoleküls in Feldern von 115 kV/cm keinen Stark-Effekt feststellen konnte.

---

[1]) M. Kiuti, Jap. Journ. Phys. **1**, 29, 1922; **4**, 13, 1925. — [2]) U. Yoshida, Mem. Coll. Sc. Kyoto **3**, 287, 1918. — [3]) W. Steubing, Phys. ZS. **23**, 427, 1922. — [4]) W. Steubing, ebenda **26**, 915, 1925. — [5]) B. Svensson, ZS. f. Phys. **71**, 450, 1931.

Die meisten Banden treten im Kanalstrahl nur sehr schwach auf. Daher sind alle bisherigen Versuche, bei denen die erreichten Feldstärken nicht über 165 kV/cm hinausgingen, nach der Lo Surdo-Methode ausgeführt worden; denn der Kanalstrahl hat vor der Kathode eine größere Intensität als hinter dieser. Ausgenommen sind die beiden im Violetten liegenden negativen Stickstoffbanden, die ohne Schwierigkeiten lichtstark zu erzeugen sind. Sie wurden von Steubing in einem Hilfsfeld untersucht. Der Vorteil der Lo Surdo-Methode liegt in ihrer größeren Lichtstärke. Dagegen ist bei Anwendung eines Hilfsfeldes die Feldstärke besser definiert und die Meßgenauigkeit größer.

Die beim Molekül zu erwartenden Stark-Effekte sind, abgesehen vom Wasserstoffmolekül, von der Größenordnung des atomaren quadratischen Effektes, also nur klein. Daher mußte es für eine quantitative Auswertung des Spektrums aussichtsreicher erscheinen, mit einem Hilfsfeld zu arbeiten. In der vorliegenden Arbeit soll über diese Versuche berichtet werden. Es sind die N_2^+-Banden 3914 und 4278 Å bei weit höheren Feldstärken als bisher und außerdem erstmalig die Kometenschweifbanden des CO^+-Moleküls im elektrischen Felde beobachtet worden. Als Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit wurde dann der Stark-Effekt der Fulcher-Banden bei hohen Feldstärken quantitativ ausgemessen.

Apparatur. Nach längeren Versuchen, mit Hilfe verschiedener Röhren intensive Banden im Kanalstrahl zu erhalten, bewährte sich die von Lewin[1]) entwickelte Kugelröhre, die eine mehrstündige Belastung von 250 Watt aushielt. Sie bestand aus Duranglas und hatte eine wassergekühlte Kathode und strahlungsgekühlte Anode. Es war nur darauf zu achten, daß die Anode eine hinreichend große Oberfläche erhielt, um eine lokale Überhitzung des Glases durch die Kathodenstrahlen zu vermeiden, die beim Abkühlen zum Springen der Röhre führen würde. Dies konnte durch fächerartig angeordnete Molybdänblechstreifen erreicht werden. Die Kanalstrahlröhre wurde mit einer Stabilivoltanlage betrieben. Die Betriebsspannung an der Röhre variierte zwischen 20 und 25 kV. Eine Quecksilberdiffusionspumpe in Verbindung mit einer rotierenden Ölpumpe saugte die verwendeten Gase Stickstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff ab. Gearbeitet wurde nach dem Wienschen Durchströmungsverfahren. Ein Meyer-Trioplan (Öffnungsverhältnis 1 : 3) bildete den Kanalstrahl auf den Spalt eines Steinheil-GH-Spektrographen mit drei Glasprismen und

[1]) Siehe Prager Dissertation 1930.

langer Brennweite ($f = 640$ mm) ab. Die Dispersion betrug im violetten Gebiet etwa 10 Å/mm, im grünen etwa 22 Å/mm.

I. Untersuchungen an Stickstoff.

Zunächst wurden die am leichtesten zu erzeugenden Stickstoffbanden in Feldern bis zu 280000 Volt/cm untersucht. Dies ist das Vierfache der von Steubing erreichten Feldstärke. Da der Stickstoffkanalstrahl zur Hauptsache aus bewegten N_2^+-Ionen besteht, war die Anordnung des Feldes senkrecht zum Strahl, die sich bei Wasserstoffuntersuchungen bewährt hatte, wegen der starken Ablenkung nicht möglich. Dasselbe gilt für die später zu besprechenden CO^+-Kanalstrahlen. Schon durch das senkrecht zum Strahl gerichtete Streufeld wurde dieser, bevor er zwischen die Feldelektroden trat, seitlich abgelenkt, so daß eine Beobachtung im Felde nicht möglich war. Die elektrischen Feldlinien mußten also in Richtung des Kanalstrahles verlaufen. Fig. 1 zeigt die benutzte Feldanordnung (zweifach vergrößert).

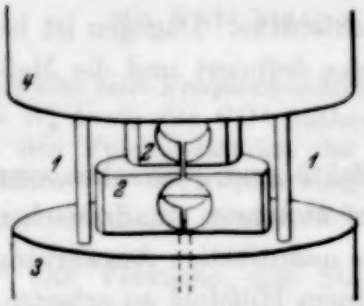


Fig. 1. Feldkondensator. 1. Quarzstäbe. 2. Nickelfeldelektroden. 3. Kathode. 4. Messingstück.

Die untere Elektrode war mit der geerdeten Kathode fest verbunden. Die obere Elektrode war auf ein größeres Messingstück aufgeschraubt, durch das eine genügende Kühlung gewährleistet wurde. Drei Quarzstäbe hielten die Elektroden auf etwa 0,5 mm Abstand. Die Feldbacken bestanden aus vakuumgeschmolzenem Nickel. Um möglichst wenig Licht des Strahles abzublenden, wurden die dem Spektralapparat zugewandten Seiten abgeflacht. Die an das Feld angelegten Spannungen betrugen bis zu 15 kV. Bei der angegebenen Form der Feldbacken konnten kurze Stücke des unbeeinflußten Strahles vor und nach Durchlaufen des Feldes mit abgebildet werden. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, selbst kleine Verschiebungen sehr genau festzustellen.

Da bei der Nachströmung von reinem Stickstoff ungünstige Entladungsverhältnisse in der Röhre auftraten, erwies es sich als günstig, ihn im Verhältnis von etwa 1% N zu 99% H mit Wasserstoff zu mischen. Dadurch wurde ein ruhiger Betrieb der Röhre ermöglicht. Eine Schwächung der Stickstoffbanden trat nicht ein. Gleichzeitig diente der mit aufgenommene Stark-Effekt von H_γ zur Bestimmung der Feldstärke. Die Belichtungszeiten betrugen 1 bis 2 Stunden. Im violetten Spektralgebiet wurden Lumiere-Optaplatten benutzt. Die negativen Stickstoffbanden 3914 und

4278 Å werden dem N_2^+-Molekül zugeschrieben. Sie entsprechen $^2\Sigma - {}^2\Sigma$-Übergängen. Bis zu Feldern von 280 kV/cm war eine Verschiebung oder Aufspaltung nicht nachzuweisen.

Die Banden zeigten nur eine Intensitätsabnahme aller Linien im elektrischen Felde, und zwar die Bande 4278 Å, die dem größeren Oszillationssprung 0 bis 1 entspricht, eine geringere als die 0—0-Bande 3914 Å. Wie die aufgenommenen Photometerkurven ergaben, bleibt die Intensitätsverteilung innerhalb der Bande im Felde erhalten.

II. Untersuchungen an Kohlenoxyd.

Die Versuche, durch Verdampfen von Salzen auf der Anode Banden im Kanalstrahl zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. Schließlich gelang es, die Kometenschweifbanden des CO^+-Moleküls ohne Überlagerung mit anderen Kohlenoxydbanden auf folgende Art zu erzeugen. 15 g Eisenpulver wurde mit der hydraulischen Presse zu einer flachen Pille von 1 cm Durchmesser gepreßt und als Anode in die Röhre gebracht. Durch den Kathodenstrahl wurde sie auf Rotglut erhitzt. Das dabei frei werdende Gas wurde dauernd abgepumpt. Auf diese Weise war ein Kanalstrahl, der intensive Kometenschweifbanden gab, ohne jede Nachströmung 2 Stunden lang aufrechtzuerhalten. Da durch das dauernde Auswechseln der Eisenpillen viele Verunreinigungen in die Röhre kamen, die sich an der Glaswand niederschlugen, ist später folgende Methode zur Erzeugung der Kometenschweifbanden angewandt worden. Die Anode hatte die in Fig. 2 angegebene Form.

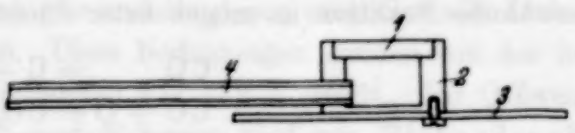


Fig. 2. Anode zur Erzeugung von CO.
1. Nickelpille. 2. Eisenzylinder. 3. Molybdänblech. 4. Nachströmungsrohr.

Ein Eisenhohlzylinder mit seitlichem Ansatzrohr, der sich auf dem Anodenblech befand, war oben durch eine hineingepreßte Pille aus Nickelpulver geschlossen. Durch das Rohr strömte CO_2 unter geringem Druck und kam beim Durchströmen der porösen Pille, die durch den Kathodenstrahl zum Glühen gebracht war, in engen Kontakt mit dem glühenden Nickel. Dabei konnte die umkehrbare Reaktion

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$$

stattfinden, bei der sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht nach rechts verschiebt. Nickel bzw. Eisen wirken als Katalysatoren. Das CO wurde also direkt in der Röhre gebildet und so das Arbeiten mit größeren Mengen von Kohlenoxyd in der Nachströmung vermieden. Bei Kohlen-

säurenachströmung ohne die Gegenwart von Nickel oder Eisen in der Röhre traten die Kometenschweifbanden nicht oder nur schwach auf. Kohlenoxydnachströmung ergab dieselben Banden. Warum Svensson (l. c.) der gleichfalls mit Kohlenoxyd arbeitete, in demselben Spektralgebiet nicht die Kometenschweif-, sondern die Ångströmbanden 4885, 4511, 4393 und 4123 Å, die dem neutralen Molekül angehören, erhielt, ist unklar. Nickel bzw. Eisen spielen scheinbar eine maßgebliche Rolle bei ihrer Erzeugung.

Folgender Effekt, der an den Kometenschweifbanden beobachtet wurde, läßt sich auch durch die Wirkung des Nickels als Katalysator erklären. In dem Feldkondensator streifte der Kanalstrahl die Nickelelektroden. Dabei trat eine gleichmäßige Intensitätsabnahme der CO^+-Banden ein, die offenbar durch Zerstörung des CO^+-Moleküls erklärt werden muß. Da das Nickel in diesem Falle eine niedrige Temperatur hatte, fand die oben erwähnte Reaktion in umgekehrter Richtung statt:

$$\begin{aligned} CO &= C + O \\ CO + O &= CO_2 \\ \hline 2\,CO &\rightleftarrows C + CO_2. \end{aligned}$$

Diese Annahme wurde noch bestärkt durch die Ausscheidung von Kohlenstoff an den Nickelfeldbacken sowie das Auftreten von intensiven O^+-Atomlinien. Bei Aluminiumfeldelektroden trat der Effekt nicht auf.

In Entladungsröhren erhöht eine Heliumbeimischung, wie früher[1]) gezeigt ist, die Intensität der Kometenschweifbanden. Ein solches Verhalten konnte im Kanalstrahl nicht festgestellt werden. Dagegen wurden die Banden durch Mischung des Kohlendioxyds mit Wasserstoff geschwächt.

Die im Kanalstrahl erzeugten Kometenschweifbanden, die $^2\Pi - {}^2\Sigma$-Übergängen entsprechen, sind in Tabelle 1 mit den von Herzberg[2]) angegebenen Oszillationssprüngen zusammengestellt. Es sind jeweils die beiden von den Q-Zweigen gebildeten Kanten eingetragen.

Tabelle 1.

Wellenlängen	Oszillationsstufen $v' - v''$	Wellenlängen	Oszillationsstufen $v' - v''$
4714,5 4686,8	5—1	4273,9 4251,3	5—0
4568,7 4542,6	4—0	4019,8 3999,5	6—0
4521,0	7—2		

[1]) T. R. Merton u. R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 386, 1923. — [2]) G. Herzberg, ZS. f. Phys. **52**, 837, 1928.

Ein Stark-Effekt war an allen diesen Banden bis zu einer Feldstärke von 250000 Volt/cm ebensowenig wie beim Stickstoff nachzuweisen. Die Anordnung des Feldes war dieselbe wie bei der Untersuchung der Stickstoffbanden (s. Fig. 1).

III. Untersuchungen an Wasserstoff.

Im Anschluß hieran wurde der Stark-Effekt des Wasserstoffmolekülspektrums ausgemessen. Für die meisten Linien war der Effekt qualitativ bekannt. Es wurde nun versucht, die Abhängigkeit der Verschiebung bzw. Aufspaltung von der Feldstärke quantitativ durch eine Formel auszudrücken, sowie möglichst einen Zusammenhang des Stark-Effektes mit der Rotations- und Oszillationsquantenzahl der betreffenden Linie festzustellen. Es mußten also zunächst einmal solche Linien untersucht werden, deren Rotations- und Schwingungszustand bekannt war und bei denen möglichst alle Linien einer Bande Stark-Effekt zeigten. Diese Bedingungen wurden von den im grünen Gebiet liegenden Fulcher-Banden $3\Pi - 2\Sigma$ erfüllt. Ihr Q-Zweig ist von Finkelnburg[1]), ihre P- und R-Zweige sind von Richardson[2]) klassifiziert worden. Die unteren intensiven und deshalb im Kanalstrahl am besten beobachtbaren Rotationsstufen der drei Banden mit den Schwingungsübergängen 3—2, 2—1 und 1—0 zeigen alle Stark-Effekt.

Es wurde hierbei die von Rausch von Traubenberg und R. Gebauer[3]) angegebene Form des Feldkondensators benutzt. Das Feld verlief senkrecht zum Strahl. Die Feldelektroden waren abgeschrägt, so daß der Kanalstrahl nacheinander verschiedene Feldstärken durchlaufen mußte. Die verschobenen Linien konnten dann genau verfolgt und nicht mit anderen Linien verwechselt werden. Um auf der Aufnahme einander zugeordnete Stellen zu markieren, waren dünne Drähte über den Spalt des Spektrographen gespannt. Zur genauen Ausmessung der Verschiebung wurden die feldfreien Linien über die Aufnahme mit Feld exponiert. Der Abstand der verschobenen von der unverschobenen Linie wurde mit einem Zeiß-Komparator gemessen. Auf eine Trennung der π- und σ-Komponenten durch ein Nicolsches Prisma mußte verzichtet werden, weil dadurch die Belichtungszeiten, die so schon 5 bis 6 Stunden betrugen, zu sehr heraufgesetzt worden wären. Da aber der Dreiprismenspektralapparat bei dieser Anordnung des Feldes die parallel zum Felde schwingenden Komponenten besser durchließ, wurden zur Hauptsache die π-Komponenten beobachtet.

---

[1]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **54**, 198, 1929. — [2]) O. W. Richardson u. K. Das, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 688, 1928. — [3]) H. Rausch von Traubenberg u. R. Gebauer, Naturwissensch. **18**, 132, 1930.

Zur Beobachtung der σ-Komponenten ist das beim Stickstoff beschriebene Feld benutzt worden, bei dem der Spektralapparat die σ-Komponenten bevorzugt durchließ. Die dabei erreichten Feldstärken waren aber so gering, daß eine vergleichsfähige Ausmessung nicht möglich war.

Mit der Anordnung des Feldes senkrecht zum Strahl wurden Feldstärken bis zu 664000 Volt/cm erreicht, die sich aus der Aufspaltung von H_β berechnen ließen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Spalte 1 bis 3 enthalten den Oszillationssprung, den Zweig und die Rotationsstufe der betreffenden Linie. Spalte 4 enthält die Wellenlänge, Spalte 5 die Wellenzahl. In Spalte 6 bis 11 sind die Verschiebungen $\Delta\nu$ in Wellenzahlen bei verschiedenen Feldstärken wiedergegeben. Alle gemessenen Linien der Fulcher-Bande zeigen eine Rotverschiebung. Außerdem spalten die Linien 5505 und 5597 Å in zwei Komponenten, die Linie 5434 Å in drei Komponenten auf. Bei den zweifach aufgespaltenen Linien sind die am wenigsten verschobenen Komponenten die intensiveren. Da der Spektralapparat, wie oben erwähnt, die π-Komponenten bei der benutzten Anordnung besser durchläßt, ist anzunehmen, daß diese parallel zum Feld polarisiert sind[1]).

Es besteht die Möglichkeit, daß noch andere sehr lichtschwache Komponenten vorhanden sind. So gibt Kiuti für die Linien 5425, 5481 und 5371 Å Stark-Effektkomponenten an, die mit diesen Messungen nicht in Einklang zu bringen sind, da sie schon bei einem Felde von 150 kV/cm eine erheblich größere Verschiebung zeigen. Bei den übrigen Linien stimmen die von Kiuti gemessenen Werte gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.

In Fig. 3 ist eine der ausgewerteten Spektralaufnahmen wiedergegeben. Die Verschiebungen bei geringen Feldstärken sind auf einer anderen Platte ausgemessen worden. Außer den rotverschobenen Fulcher-Banden sind auf ihnen eine Reihe von anderen Wasserstoffmolekülllinien vorhanden, die bei hohen Feldstärken nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Eine Einordnung dieser Linien ist bisher noch nicht gegeben worden, doch ist aus der Übereinstimmung ihrer Stark-Effekte zu schließen, daß sie zusammengehören. Tabelle 3 enthält die Stark-Effektverschiebungen dieser Linien. Außerdem sind auf der Aufnahme die feldlosen Linien zu erkennen. Sie erscheinen durch die erwähnten feinen Drähte, die vor dem Spalt angebracht waren, unterbrochen.

---

[1]) Von den drei Komponenten der Linie 5434 ist auf der Reproduktion nur die langwelligste erkennbar; sie ist im Original die intensivste. Auch sonst sind schwache Komponenten in der Reproduktion nicht erkennbar.

Tabelle 2. Rotverschiebung der Fulcher-Banden.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Oszillations-sprung	Zweig	Rotations-quantenzahl	λ	ν	Verschiebung in Wellenzahlen bei					
					227 kV/cm	296 kV/cm	479 kV/cm	565 kV/cm	606 kV/cm	664 kV/cm
1—0	*R*	1	5272,29	18 961,78	9,0	15,1	29		34	36
	Q	1	5303,10	18 851,66	2,9	4,3	11,4	17,5	17,8	20,3
		2	5309,03	18 830,58	9,9	16,4	21		23,4	
		3	5317,89	18 799,23	5,0	10,6	26,2	31,6	32,6	39
2—1	*R*	0	5401,05	18 509,78	7,9	14,4	31,6	43,7	44,0	53,3
		3	5371,89	18 610,24	1,7	2,4	8,0	9,0		
	Q	1	5419,89	18 445,44	8,8	12,2	30,6	40,5	43,9	52,4
		2	5425,89	18 425,06	9,5	15,3	37,0	50,2	55,7	65,5
					5,4	6,8	17,0	23,4	28,1	35,3
		3	5434,82	18 394,77	9,1	12,9	30,2	40,0	43,1	52,5
					12,9	20,0	44,5	61,7	65,4	80,0
	P	2	5456,98	18 320,06	10,4	13,7		42,6	44,7	54
		3	5481,08	18 239,51	6,7	11,0	18,5	24,7	27,0	
3—2	*R*	1	5505,52	18 158,55	6,9	10,2	20,4	23,4	25,1	28,0
								34,7	38,3	43
	Q	1	5537,46	18 053,90	2,3	2,1	10,1	15,7	16	19,6
	P	3	559?,6?	17 859,74	6,1	10,9	17,6	23,7	24,6	28,8
							26,5	36	40	45

Die Verschiebung aller gemessenen Wasserstoffmolekülllinien läßt sich durch die Formel

$$\Delta \nu = aF + bF^2$$

hinreichend genau darstellen. Im Gegensatz zu dem in erster Näherung linearen Stark-Effekt bei den Balmer-Linien, ist hier das quadratische

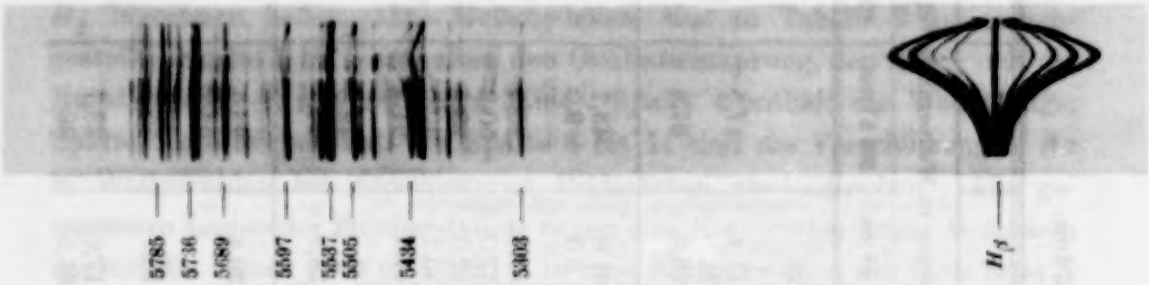


Fig. 3. Starkeffekt der Wasserstoffbanden bei einer maximalen Feldstärke von 664 000 V/cm.

Glied das maßgebliche. Aus den experimentell gemessenen Verschiebungen bei 664 und 479 kV/cm wurden die Koeffizienten a zunächst näherungsweise berechnet. Diese Werte sind in Tabelle 4, Spalte 2 zusammengestellt.

Tabelle 3. Violettverschiebung der Molekülllinien.

λ	ν	Verschiebung in Wellenzahlen bei			
		479 kV/cm	565 kV/cm	606 kV/cm	664 kV/cm
5689,19	17 572,31	7,3	11,	11,5	16,2
5703,25	17 529,00	3,3	7,0	6,1	8,8
5728,55	17 451,59	2,0	4,5	4,2	7,9
5736,88	17 426,25	4,1	7,5	7,0	12,2
5760,39	17 355,14	2,4	4,2		6,7
5775,05	17 311,08	2,0	5,2	5,4	6,2
5785,77	17 279,01	4,3	7,2	7,9	10,8
5806,09	17 218,50	3,4	8,4	6,6	10,6
5822,76	17 169,22	2,5	6,1	6,6	7,0

Dabei ergab sich, daß sowohl bei den rotverschobenen Fulcher-Banden, als auch bei den violettverschobenen, bisher nicht eingeordneten Molekülllinien die Koeffizienten des linearen Gliedes um die Mittelwerte 0 und 20,6 bzw. — 8,8 und — 16,5 schwankten. Diese Mittelwerte wurden dann als endgültige a-Werte angenommen (Spalte 3). Die Fehlergrenze, die bei den schwachen Linien einige Wellenzahlen betragen kann, wird dadurch nicht überschritten. Bei den nicht zum Fulcher-System gehörenden Molekülllinien sind die Werte von a negativ, d. h. das lineare Glied wird vom quadratischen subtrahiert. Mit diesen Mittelwerten von a wurden dann die in

Spalte 4 zusammengestellten Koeffizienten b des quadratischen Gliedes berechnet. In Fig. 4 und 5 sind die Stark-Effektverschiebungen als Funktion der Feldstärke graphisch dargestellt. Die Kurven wurden nach der oben erwähnten Formel mit den gemittelten a-Koeffizienten berechnet. Sie zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit den (als Kreis) eingetragenen Meßpunkten. Da viele der gemessenen Komponenten im Felde äußerst schwach sind, war eine noch genauere Ausmessung nicht möglich. Außerdem sind die Ergebnisse bei kleinen Feldstärken von Kiuti (als Kreuze) eingezeichnet.

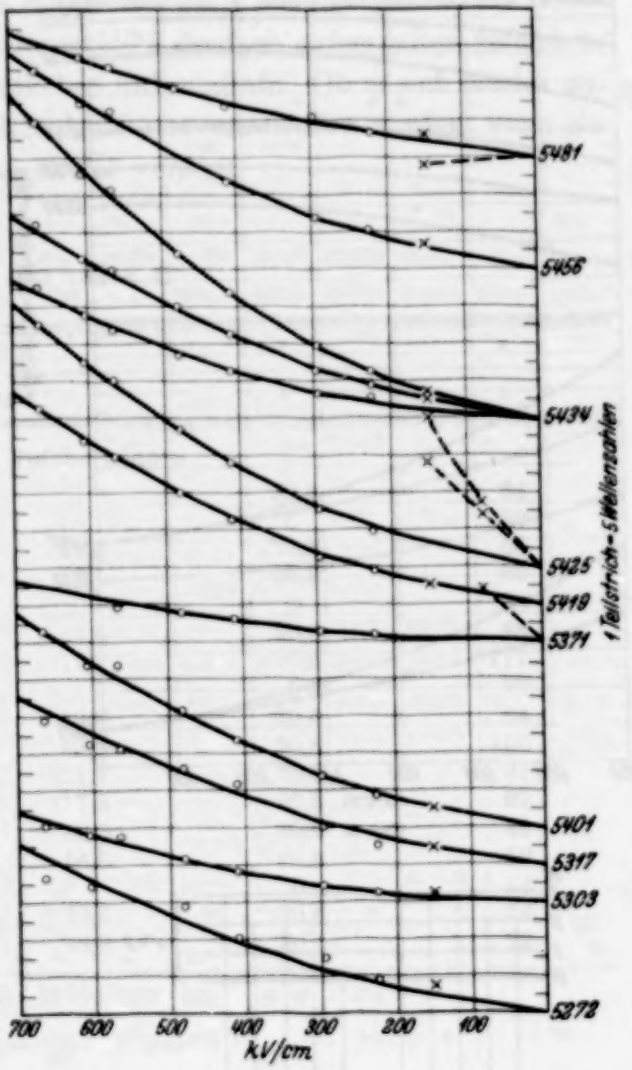


Fig. 4.

Die untersuchten Banden entsprechen $3\Pi \rightarrow 2\,\Sigma$-Übergängen. Es interessiert nun, ob der obere oder der untere Term durch das elektrische Feld beeinflußt wird. Es wurden sieben Linien ausgewertet, die derselben Bande $2 \rightarrow 1$ angehören und deshalb den gleichen Elektronen- und Oszillationsübergang haben. In Fig. 6 sind diese wiedergegeben, und zwar sind jeweils die Linien mit gleicher oberer bzw. unterer Rotationsstufe zusammengestellt. Unter jeder Linie ist ihre Verschiebung in Wellenzahlen bei 664000 Volt/cm eingetragen. Wenn nun Linien mit verschiedenem Anfangs- und gleichem Endterm dieselbe Verschiebung zeigen, so muß man daraus schließen, daß der Anfangsterm keine systematisch mit der Rotation zunehmende Verschiebung zeigt. Ein solches Verhalten haben wir bei den Linien 5401, 5419 und 5456 Å. die das gleiche Endniveau 1, aber ver-

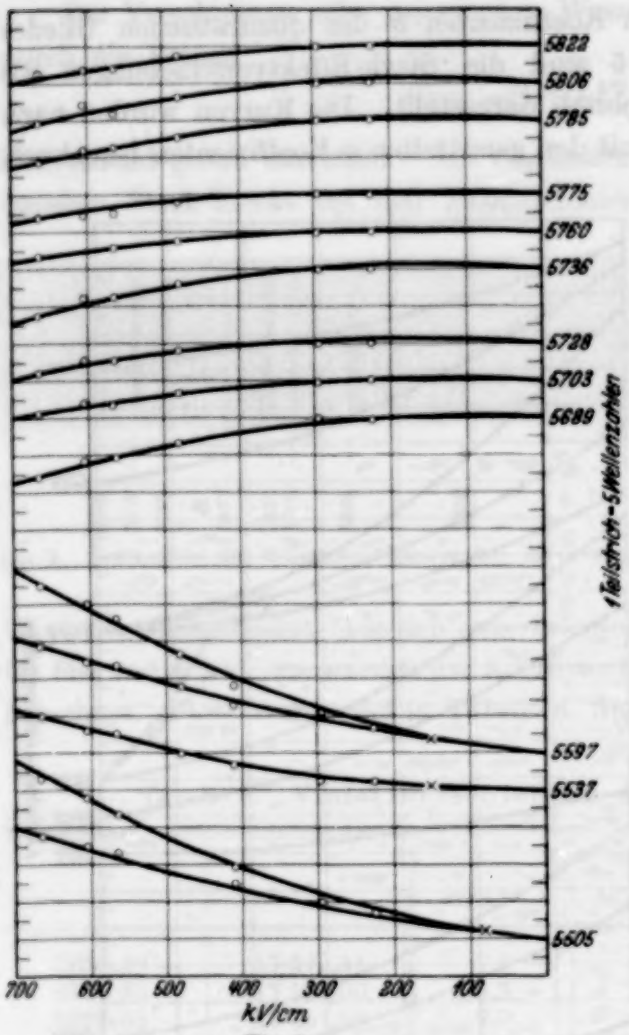


Fig. 5.

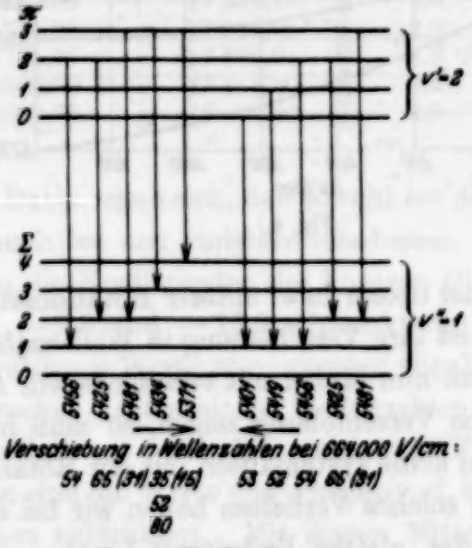


Fig. 6. H_2-Bande 2 → 1.

schiedenes Anfangsniveau haben. Alle drei Linien zeigen fast gleiche Verschiebung. Allerdings stimmen die Verschiebungen der Linien 5425 und 5481 Å (mit dem Endniveau 2) nicht überein. Es erscheint jedoch bei genauer Betrachtung der Aufnahmen nicht ausgeschlossen, daß die Linie 5481 Å noch eine zweite äußerst lichtschwache Komponente mit gleicher Verschiebung wie die Linie 5425 Å hat. Dann ließe sich die beobachtete Verschiedenheit des Effektes an den beiden Linien durch eine Aufspaltung der unteren zweiten Rotationsstufe erklären. In Übereinstimmung hiermit wurde die zweite Rotationsstufe des Endterms (Σ-Terms) bei der Bande 3 → 2 zweifach aufgespalten gefunden. Die aufgespaltenen Linien 5505 Å (Rotationsübergang 1 → 2) und 5597 Å (Rotationsübergang 3 → 2), die beide im Endzustand dieselbe Rotationsstufe 2 haben, zeigen auch gleiche Aufspaltung. Die Komponenten von 5505 Å sind bei 664000 Volt/cm um 28,0 und 43, die von 5597 Å um 28,8 und 45 Wellenzahlen verschoben. Bei den Linien mit gleichem

Anfangs- und verschiedenem Endzustand wurde in keinem Falle solche Übereinstimmung der Stark-Effektverschiebung gefunden (s. Fig. 6).

Als Resultat ergibt sich also, daß der Stark-Effekt der Fulcher-Banden zur Hauptsache durch eine Beeinflussung des unteren Σ-Terms hervorgerufen wird. Dabei wurde die Rotationsstufe 1 unaufgespalten, die Rotationsstufe 2 zweifach, die Rotationsstufe 3 dreifach aufgespalten gefunden. Der Π-Term erscheint im wesentlichen unbeeinflußt. Ob es sich hierbei um ein allgemeines Verhalten handelt, kann erst entschieden werden, wenn ein umfangreicheres Beobachtungsmaterial vorliegt.

Tabelle 4.

1	2		3	4
Wellenlänge	a (exp.)		a	b
		Fulcherbanden		
5272			20,6	64
5303	+ 3,5		0	50
5317		22,5	20,6	64
5401		23,1	20,6	89
5371	+ 1,0		0	34
5419		22,4	20,6	88
5425		17,7	20,6	117
5434	— 2,5		0	77
		19,0	20,6	84
		23,2	20,6	150
5456		21,7	20,6	91
5481		17,5	20,6	39
5505		22,5	20,6	32
		16,5	20,6	69
5537	— 1,0		0	44
5597		22,5	20,6	34
		18,8	20,6	72
Mittelwert . . .	+ 0,25	20,6		
		Die violettverschobenen Moleküllinien.		
5689	— 8,2		— 8,8	50
5703	— 9,5		— 8,8	33
5728		— 16,2	— 16,5	43
5736		— 17,6	— 16,5	53
5760	— 8,3		— 8,8	29
5775	— 9,3		— 8,8	29
5785	— 9,1		— 8,8	38
5806		— 15,9	— 16,5	49
5822	— 8,5		— 8,8	33
Mittelwert . . .	— 8,8	— 16,5		

Zusammenfassung.

1. Die $^2\Sigma - {}^2\Sigma$-Stickstoffbanden 3914 Å und 4278 wurden bei elektrischen Feldern bis zu 280000 Volt/cm untersucht. Da Teile des unbeeinflußten Kanalstrahles mit abgebildet wurden, war eine sehr genaue Beobachtung eines eventuell vorhandenen Stark-Effektes möglich. Eine Aufspaltung oder Verschiebung dieser Banden konnte nicht festgestellt werden. Es wurde nur eine starke Intensitätsabnahme beider Banden im elektrischen Felde beobachtet. Diese war bei der 0—0-Bande 3914 Å stärker als bei der 0—1-Bande 4278 Å.

2. Die dem CO^+-Molekül zugeschriebenen Kometenschweifbanden, die $^2\Pi - {}^2\Sigma$-Übergängen entsprechen, wurden auf eine neue Art im Kanalstrahl erzeugt. Sie zeigten bei Feldstärken bis zu 250000 Volt/cm gleichfalls keinen Stark-Effekt.

3. Der Stark-Effekt der Fulcher-Banden und einer Reihe von nicht eingeordneten Moleküllinien des Wasserstoffs wurde quantitativ untersucht. Es wurden Feldstärken von 664000 Volt/cm erreicht. Die Verschiebung der Linien ließ sich durch die Formel

$$\Delta\nu = aF + bF^2$$

darstellen. Die Fulcher-Banden sind $3\Pi \to 2\,\Sigma$-Banden. Der Stark-Effekt wurde durch eine Beeinflussung des Σ-Terms erklärt. Der Π-Term scheint im elektrischen Felde nicht beeinflußt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein stetes förderndes Interesse an den Untersuchungen möchte ich Herrn Prof. Rausch von Traubenberg meinen besten Dank aussprechen, ebenso Herrn Dr. Lochte-Holtgreven für wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. R. Gebauer für wertvolle technische Ratschläge. Gleichfalls danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für den zur Verfügung gestellten Spektralapparat.

Kiel, Institut für Experimentalphysik, November 1934.

Eine neue Ausführungsform des Geigerschen Spitzenzählers zur Lichtmessung und Beispiele für seine Anwendung.

Von **Berthold Sturm** in München.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1935.)

In der Arbeit wird ein zur Lichtmessung geeigneter *Spitzenzähler* beschrieben und über die Ergebnisse einer Untersuchung seiner Eigenschaften berichtet. Die Empfindlichkeit des neuen Licht-Spitzenzählers für Beleuchtungen erreicht die gleiche Grenze, die für Licht-Zählrohre angegeben wird. Seine Überlegenheit beruht auf der geringeren Ruhestoßzahl, die eine Verkürzung der aufzuwendenden Meßzeit zuläßt.

§ 1. Beschreibung und Schaltung des neuen Zählers.

Es ist bekannt, daß ein Geigerscher Spitzenzähler bei Bestrahlung der Spitze mit ultraviolettem Licht anspricht. Mit der photoelektrischen Wirkung einer Platinspitze befassen sich des näheren zwei Arbeiten, die eine von Pringsheim[1]) und die andere von Gerlach und Meyer[2]). Die Zahl der ausgelösten Photoelektronen ist proportional der auf die Spitze auftreffenden Lichtmenge. Als Meßgerät für kleine Lichtströme und Beleuchtungen ist dieser Zähler jedoch nicht geeignet, weil es praktisch unmöglich ist, die zur Verfügung stehenden Energiemengen auf die kleine lichtelektrisch wirksame Oberfläche der Spitze zu vereinigen. Andererseits wird eine möglichst vollzählige Registrierung der ausgelösten Photoelektronen erstrebt. Eine getrennte Anordnung von Zähler und Photozelle, die z. B. von Bauer[3]) beschrieben wird, kommt daher für eine quantitative Messung sehr geringer Lichtmengen kaum in Frage.

Im folgenden soll also eine Anordnung beschrieben werden, die den Spitzenzähler zur Zählung von Photoelektronen heranzieht, die im Innern des Zählers selbst ausgelöst werden (Fig. 1). Die Einstrahlung erfolgt von der der Spitze abgewandten Seite, welche mit einer Quarzplatte verschlossen ist. Der Pt-Spitze gegenüber ist eine Metallplatte aufgelötet, eingeschraubt oder mit einem Metallschliff aufgesetzt, deren innere, der Spitze gegenüberliegende Fläche nach sorgfältiger Politur als lichtelektrische Schicht dient; im folgenden als Kathode bezeichnet. Die Elektronen erfahren die zur Stoßionisation erforderliche Beschleunigung durch die Zählerspannung. Besonderheiten hinsichtlich der Einführung der Spitze

[1]) P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 705, 1913. — [2]) W. Gerlach u. E. Meyer, ebenda, S. 1037. — [3]) H. Bauer, ZS. f. Phys. **71**, 532, 1931.

und des Pumpansatzes sind ohne weiteres aus Fig. 1 ersichtlich. Ein U-Rohr in der Pumpleitung zwischen Zähler und Vorvakuum gestattet das Ausfrieren von Quecksilberdampf mittels flüssiger Luft.

Für die Messungen war eine in weiten Grenzen (von 300 bis 1100 Volt) variable, aber als solche möglichst konstante Zählerspannung nötig. Ein eigens für diesen Zweck hergestellter Gleichrichter erfüllte diese Bedingungen bei einigermaßen konstanter primärer Wechselspannung in befriedigender Weise. Die Schaltung zeigt Fig. 2. Um eine Ausgleichung der zeitlichen Schwankungen zu erreichen, wurden im Primärkreis des Transformators Eisenwasserstoffwiderstände W eingebaut. Außerdem gestattete ein parallel zur Primärwicklung liegendes Präzisionsvoltmeter eine dauernde Kontrolle über langzeitige Spannungsschwankungen, die mit einem Widerstand ausgeglichen wurden. Als Gleichrichterröhre (V_1) diente eine für 800 Volt

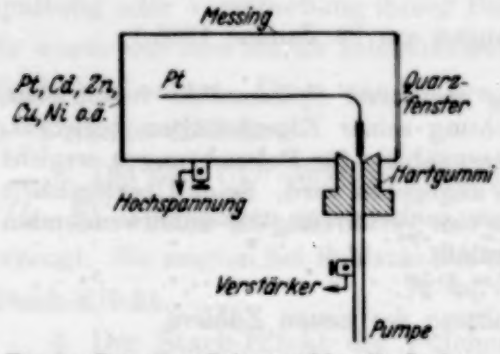


Fig. 1. Der neue Spitzenzähler für Lichtmessungen.

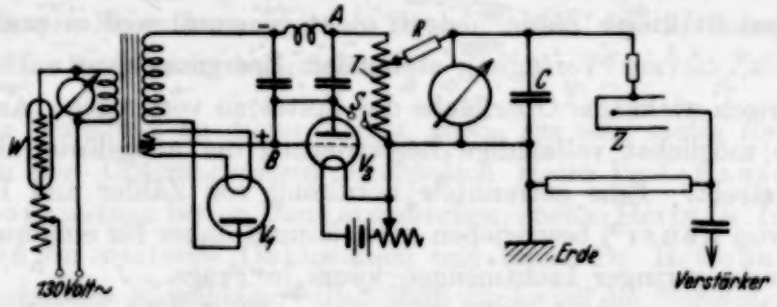


Fig. 2. Gleichrichter für die Zählerspannung.

dimensionierte Einwegröhre, Telefunken RGN 1404, die aber wegen der praktisch nicht in Frage kommenden Belastung ohne Schwierigkeiten auch 1100 Volt Gleichspannung aushielt. Die Gleichspannung gelangt über eine Ausgleichskette an einen Spannungsteiler T von 10^7 Ohm. Von dort aus wird über einen Widerstand von $R = 10^7$ Ohm ein Kondensator $C = 1\ \mu F$ aufgeladen. Dieser Kondensator ist dann die eigentliche Spannungsquelle für den Spitzenzähler Z. In den Spannungsteilerkreis wurde eine im Sättigungsstrom arbeitende Elektronenröhre V_2 eingebaut. Mit guten Akkumulatoren für die Heizung der Ausgleichröhre konnte eine Konstanz der Spannung erzielt werden, die der einer guten, später noch

zur Verfügung stehenden 1000 Volt-Akkumulatorenbatterie[1]) nicht nachstand. Bei einer Schwankung der primären Wechselspannung von 130 Volt um 4 bis 5 Volt war keine Änderung der Stoßzahl des Spitzenzählers festzustellen. Durch Veränderung des Spannungsabfalls an der Primärseite des Transformators wurde die stetige Änderung der Hochspannung erzielt, die für einzelne Meßreihen erforderlich war (z. B. unten Fig. 5). Eine Änderung der Zählerspannung durch Variation des Spannungsabfalls an V_2, also der Heizstromstärke dieser Röhre, kam wegen zu großer Einstellzeit nicht in Frage. Die Röhre V_2 wurde deshalb bei diesen Versuchen durch Einlegen des Schalters S abgeschaltet.

Um eine Kontrolle über die Leistung der Ausgleichskette zu haben, wurde mit Hilfe der in Fig. 3 gezeigten Anordnung die von dem Wechselstrom herrührende 50 periodige Spannungsschwankung zwischen den Punkten A und B der Fig. 2 in Abhängigkeit von der Belastung gemessen. Es handelt sich hierbei um ein abwechslungsweises Abhören und Abgleichen der Lautstärke des unbekannten Wechselspannungsgeräusches gegen das einer bekannten variablen Spannungsquelle. Das Ergebnis in Fig. 4 zeigt, daß bei einer Belastung von 0,1 mA eine Schwankung von nur $0{,}1\,^0/_{00}$ zu erwarten war.

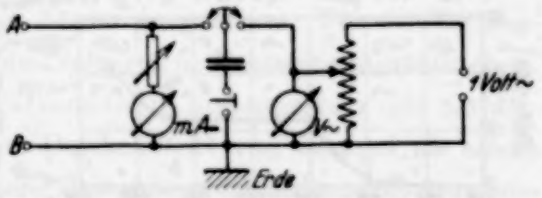


Fig. 3. Anordnung zur Leistungsprüfung des Gleichrichters.

Zur Registrierung der Impulse des Zählers wurde ein 4-Röhrenverstärker nach einer der üblichen Schaltungen aufgebaut. Besonders erwähnenswert ist die gleichzeitige Anwendung von Lautsprecher und Zählwerk[2]), die eine dauernde Kontrolle über die Registriertätigkeit des Zählwerkes ermöglichte. Zu diesem Zweck wurde der Lautsprecher hinter der Primärwicklung des Zwischentransformators eingeschaltet. Für quantitatives Arbeiten des Zählwerkes, besonders bei hohen Stoßzahlen (etwa 300 pro Minute), kommt es sehr

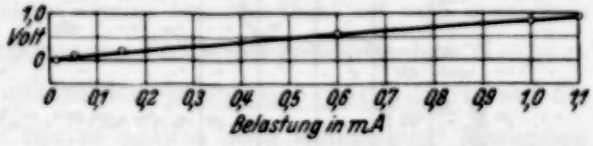


Fig. 4. Spannungsschwankungen am Gleichrichter in Abhängigkeit von der Belastung.

[1]) Von Herrn Prof. Rüchardt in freundlicher Weise vorübergehend zur Verfügung gestellt. — [2]) Von der Firma H. Fuld & Co., Frankfurt a. M. in dankenswerter Weise kostenlos zur Verfügung gestellt. Außerdem stand später noch ein Tübinger Registrierwerk zur Verfügung mit einer Leistung bis zu 50 Stößen pro Sekunde.

auf die richtige Wahl von Gitter- und Anodenspannung jeder einzelnen Röhre an. Zweckmäßig arbeitet man mit beträchtlicher negativer Gittervorspannung, also mit kleinem Anodenstrom. Insbesondere drosselt man bei der Endröhre den Anodenstrom fast ganz ab. Man kann auf diese Weise den Röhren eine entsprechend über dem Nennwert gelegene Anodenspannung zumuten. Damit wird eine maximale Ausnutzung des Verstärkers erreicht, die besonders auch für Messungen mit niederer Zählerspannung unbedingte Voraussetzung ist.

§ 2. Eigenschaften des Zählers.

a) Der Arbeitsspannungsbereich. Bei unverändertem Zustand der ichtelektrischen Schicht ist die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse des Spitzenzählers nur eine Frage der Entladungsbedingungen. Bei gegebenem Ableitwiderstand und gegebener Kapazität des Anschlußkondensators des Verstärkers ergibt sich bei gleichem Gasdruck und gleicher Zählerspannung immer dieselbe Stoßzahl. In welchen Grenzen eine Schwankung der Zählerspannung bzw. des Luftdruckes zulässig ist, ohne die Stoßzahl zu beeinflussen, zeigen die Fig. 5, 6 und 7. Die Größe des Arbeitsspannungsbereiches ist abhängig vom Gasdruck, und zwar nimmt die Ausdehnung

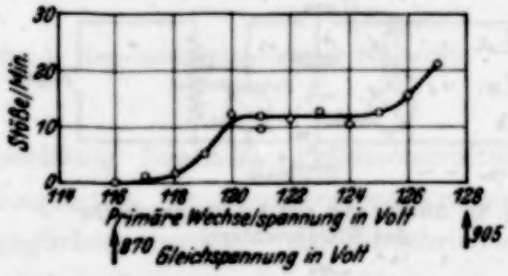


Fig. 5. Stoßzahl in Abhängigkeit von der Zählerspannung.
Kathode: Platin kathodenzerstäubt.
Luftdruck: 25 mm Hg.

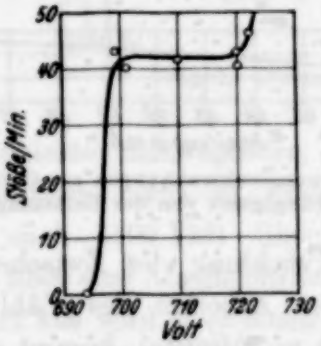


Fig. 6. Stoßzahl in Abhängigkeit von der Zählerspannung.
Kathode: Zink. Luftdruck: 6 mm Hg.

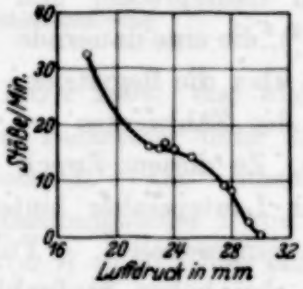


Fig. 7. Stoßzahl in Abhängigkeit vom Luftdruck im Zähler.
Kathode: Zink. Spannung: 840 Volt.

des Bereiches mit abnehmendem Gasdruck ab, so daß von einem horizontalen Kurventeil wie auf den Fig. 5 und 6 bei Drucken $\leqq 1$ mm überhaupt kaum

gesprochen werden kann. Man kann hier nicht ohne weiteres im Geigerschen Sinne die Güte eines Lichtzählers nach der Größe des Spannungsintervalls beurteilen, innerhalb dessen eine konstante Stoßzahl gemessen wird. Dieses Spannungsintervall ist vom Luftdruck abhängig und dieser beeinflußt seinerseits die Empfindlichkeit des Zählers (vgl. § 4).

b) Die photoelektrisch wirksame Oberfläche. Beim gewöhnlichen Geigerschen Spitzenzähler besitzt bekanntlich nur das Innere des Kegels zwischen Spitze und Eintrittsöffnung der Strahlung die für den Einsatz der Stoßionisation erforderliche Feldstärke. Ganz analog wird man in unserem Fall einen drehsymmetrischen Stoßraum erwarten, dessen Größe und Form vom Radius und vom Abstand der kugelförmigen Spitze von der bestrahlten Kathode abhängt. Die Grundfläche des Stoßraumes ist ein kreisförmiger Bereich der Kathode konzentrisch gegenüber der Spitze. Nur auf die hier ausgelösten Photoelektronen kann der Zähler ansprechen. Für die Richtigkeit dieser Anschauung sprechen die folgenden Beobachtungstatsachen.

1. Die geringe Dunkelstoßzahl. Es konnte ein Spitzenzähler mit Kupferkathode hergestellt werden, der einen Dunkeleffekt von weniger als einem Stoß pro Minute zeigte. Einige weitere Beispiele von Zählern mit verschiedenen Kathoden: Pt-kathodenzerstäubt 6 Stöße pro Minute, Pt-massiv 3, Zn 5 bis 6, Cd 2. Meine Beobachtungen führten mich zur Vermutung, daß die Dunkelstoßzahl im wesentlichen durch Unvollkommenheit der Metalloberfläche hervorgerufen wird, und zwar in der Art, daß schon mikroskopisch kleine Spitzen oder Kanten, wie sie auch bei bester Politur noch vereinzelt auftreten können, bevorzugte Stromübergänge darstellen. Für diese Auffassung spricht, daß für absichtlich schlecht polierte Oberflächen besonders große Dunkelstoßzahlen von 10, 20 und mehr pro Minute gemessen wurden. Der im Fall des Kupfers beobachtete kleine Dunkeleffekt ist von derselben Größenordnung wie die Zahl der spontanen Stöße des gewöhnlichen Geigerschen Spitzenzählers. Der neue Lichtzähler spricht also ebenfalls nur auf die in der Metallwand gegenüber der Spitze und in dem wenige cm^3 fassenden Stoßraum spontan durch Höhenstrahlung oder radioaktive Strahlung primär oder sekundär ausgelösten Elektronen an. Er weist damit gegenüber dem Zählrohr den gleichen Vorzug hinsichtlich der geringen Leerstoßzahl auf.

2. Die Beeinflussung der Stoßzahl durch ein Magnetfeld. Die Kathode des Zählers, in diesem Fall Kupfer, wurde parallel zu den Kraftlinien in ein homogenes Magnetfeld gebracht (Fig. 8a) und mit dem direkten Licht einer innen mattierten Metallfadenlampe bestrahlt. Mit steigender Feldstärke ergab sich zunächst eine rasche Zunahme der Stoßzahl und dann ein ebenso rascher Abfall (Fig. 8b). Bei einem zweiten

Versuch wurde ein scharfes Lichtbündel auf die Mitte der Schicht projiziert (Fig. 9a). Die Feldabhängigkeit zeigte in diesem Fall kein Maximum mehr (Fig. 9b). Diese Beobachtungen sind als Folge der räumlichen Begrenzung der wirksamen Oberfläche des Zählers verständlich. Im ersten Fall werden solche Photoelektronen, die außerhalb der kreisförmigen Grundfläche

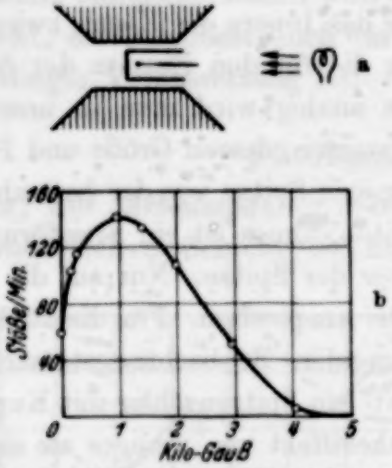


Fig. 8. Stoßzahl in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei Beleuchtung mit diffusem Licht.
a) Oben, b) unten.

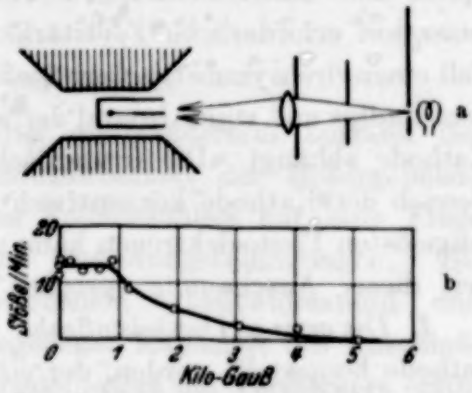


Fig. 9. Stoßzahl in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei Beleuchtung mit Lichtfleck.
a) Oben, b) unten.

des Stoßraums ausgelöst werden, auf Kreisbahnen in den Stoßraum hineinbewegt, so daß jetzt die Beschleunigung zur Spitze und eine Stoßentladung zustandekommen kann. Eine Hinausbewegung von Photoelektronen aus dem Raum ist offenbar weit weniger wahrscheinlich, denn sobald ein Elektron in den Stoßraum gelangt, ruft es unbedingt eine Stoßentladung hervor. Erst bei größeren Feldern macht sich eine gegenteilige Wirkung durch den Abfall der Stoßzahl bemerkbar. Beim zweiten Versuch, wo außerhalb des empfindlichen Bereiches keine Photoelektronen ausgelöst werden, kann auch keine Hineinbewegung von Photoelektronen in den Stoßraum stattfinden. Dementsprechend kann die Kurve 9b kein oder höchstens eine schwache Andeutung eines Maximums aufweisen. Letzteres deshalb, weil sich Reflexionen im Innern des Zählers nie ganz vermeiden lassen.

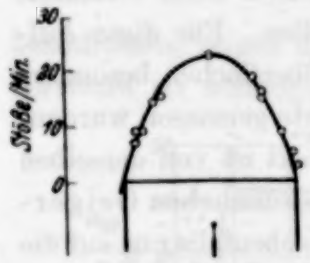


Fig. 10. Verteilung der Empfindlichkeit über die Kathodenfläche des Zählers.
Kathode: Cadmium.

3. Die Verteilung der „Empfindlichkeit" über die Schicht des Zählers. Um die örtliche Verteilung der Wirksamkeit der Kathode festzustellen,

wurde ein Lichtfleck von einigen zehntel Millimeter Durchmesser quer über die Kathode des Zählers geführt. Aus der Fig. 10 geht hervor, daß die photoelektrische Empfindlichkeit des Zählers von der Mitte der bestrahlten Fläche gegenüber der Spitze nach den Rändern hin abnimmt. Denkt man sich den Empfindlichkeitsverlauf über die ganze Kathode ersetzt durch eine konstante Empfindlichkeit über einen Teil der Fläche (Ersatz der Empfindlichkeitskurve durch ein Rechteck gleicher Höhe), so umfaßt dieser Teil eine Kreisfläche in der Mitte der Kathode von 3,5 cm^2. Wenn im folgenden von der wirksamen Fläche des Zählers die Rede ist, so ist diese Kreisfläche gemeint. Da wir bei unseren Empfindlichkeitsmessungen in § 3 den Lichtstrom in die Mitte der lichtelektrischen Schicht lenkten, so bestimmt die wirksame Fläche die Empfindlichkeit des Zählers für Beleuchtungen.

§ 3. Messung der Empfindlichkeit des Spitzenzählers.

Um ein Urteil über die Empfindlichkeit des Spitzenzählers als Meßgerät für kleinste Lichtströme und Beleuchtungen zu gewinnen, wurde der Zähler der Wirkung einer bekannten Strahlungsenergie ausgesetzt. Zu diesem

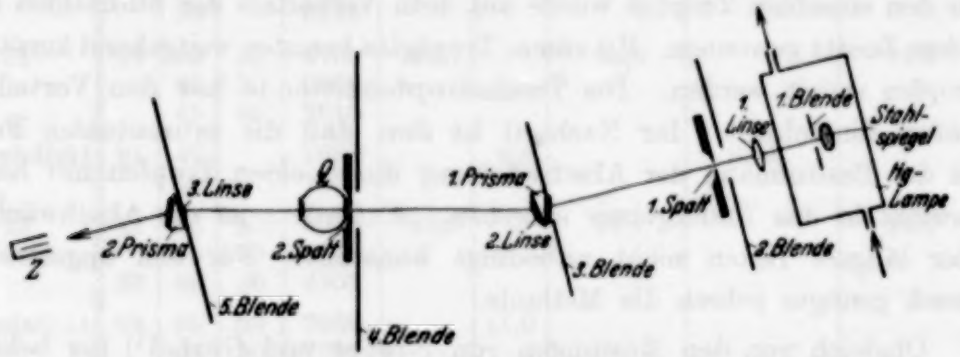


Fig. 11. Anordnung zur Bestimmung der absoluten Empfindlichkeit des Lichtspitzenzählers.

Zweck wurde die aus dem Spektrum einer unter Wasser brennenden Quecksilberlampe isolierte Strahlung der Hg-Linie 2537 Å mit einer geeichten[1]) Thermosäule absolut gemessen und nachher so weit abgeschwächt, daß bei der Einwirkung auf den Spitzenzähler eine meßbare Stoßzahl zustande kam. Die spektrale Zerlegung mit Hilfe eines Doppelmonochromators gewährleistete eine streulichtfreie Spektrallinie, und mehrere genügend große Blenden hielten das direkt von der Lampe kommende Streulicht von den Meßgeräten fern. Die Anordnung zeigt Fig. 11. Ein unmittelbar

[1]) Eichung mit der Gesamtstrahlung einer Hefnerlampe nach W. Gerlach, Phys. ZS. **14**, 577, 1913.

hinter dem zweiten Spalt befindliches Quarzgefäß Q mit zwei gegenüberliegenden planparallelen Fenstern diente zur Aufnahme der Tuschelösungen, die zur Abschwächung der Lichtintensität verwendet wurden. Das Abschwächungsverfahren mit Hilfe von Tuschetropfen stammt von Elster und Geitel[1]).

Während das Absorptionsgefäß Q zunächst mit destilliertem Wasser gefüllt war, wurde die Linie scharf auf die Lötstellen der Thermosäule abgebildet und der Ausschlag des angeschlossenen Galvanometers abgelesen. Der aus 30 Ablesungen gebildete Mittelwert von 6,3 Skalenteilen bedeutete bei einer Empfindlichkeit der Anordnung von 0,306 erg/cm² sec pro Skalenteil eine Beleuchtung der Lötstellen durch die Spektrallinie $\lambda = 2537$ Å mit 1,93 erg/cm² sec bzw. einen Lichtstrom von 0,216 erg/sec, da die Linie bei einer Höhe von 8 mm und einer Breite von 1,4 mm eine Fläche von 0,112 cm² ausfüllte. Nun wurde an Stelle der Thermosäule der Spitzenzähler in die Brennebene der zweiten Linse gebracht, so daß die Linie scharf auf der Kathode gegenüber der Spitze abgebildet war. Damit eine einigermaßen zählbare Stoßzahl zustande kam, mußten im Absorptionsgefäß etwa 15 bis 20 Tropfen zugesetzt werden. Der Schwächungsfaktor für den einzelnen Tropfen wurde aus dem Verhältnis der Stoßzahlen nach jedem Zusatz gewonnen. Mit einem Tropfglas konnten weitgehend konstante Tropfen erzielt werden. Die Tuschetropfenmethode hat den Vorteil der großen Einfachheit. Ihr Nachteil ist der, daß die prozentualen Fehler bei der Bestimmung der Abschwächung durch einen Tropfen mit hohem Gewicht in das Endergebnis eingehen. Außerdem ist die Abschwächung über längere Zeiten nicht unbedingt konstant. Für den angestrebten Zweck genügte jedoch die Methode.

Obgleich von den Messungen von Elster und Geitel[1]) her bekannt ist, daß man die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes voraussetzen darf, wurde durch einige Messungen erneut bestätigt, daß die Absorptionskonstante der Tuschelösung linear mit der Konzentration zunimmt. Zu diesem Zweck wurde der Spitzenzähler als Photozelle geschaltet und bei sonst gleichen Betriebsdaten der Photostrom nach der Auflademethode elektrometrisch gemessen. Innerhalb der Fehlergrenzen ergab sich derselbe Schwächungsfaktor. Die Auflademethode blieb allerdings auf relativ große Intensitäten beschränkt, da für kleinere Energien durch den stoßweise

[1]) J. Elster u. H. Geitel, Phys. ZS. **13**, 468, 1912. Die Verwendung von Cellophanfiltern und Mikroskopdeckgläschen als Abschwächer hat sich nicht bewährt, da erstere in ihrer Absorptionsfähigkeit sehr verschieden waren und letztere störende Fluoreszenz zeigten.

fließenden Photostrom eine Verbreiterung und noch später das bekannte Zucken[1]) des Fadens auftrat.

Tabelle 1. Protokoll über eine Empfindlichkeitsbestimmung.
Zählerkathode: Platinschicht kathodenzerstäubt in H_2. Empfindliche Fläche: 3,5 cm². Lichtstrom: ungeschwächt 0,216 erg/sec. Spannung: 880 Volt. Luftdruck: 24 mm.

Tropfenzahl	Zeit			Stand des Zählwerks	Stoßzahl pro Min.		Zunahme der Stoßzahl bei Bestrahlung	Schwächungsfaktor f für einen Tropfen	Zunahme der Stoßzahl bei 22 Tropfen, umgerechnet mit $f = 0{,}55_5$
	Std.	Min.	Sek.						
18	21	20	10	5418	227,5		216,6		20,5
	21	22	10	5873				$0{,}55_5$	
19	21	23	30	5988	131,0		120,1		20,8
		25	30	6250					
Dunkeleffekt	21	26		6277		11,2		$0{,}54_0$	
		31		6333					
20	21	31	30	6353	75,8		64,9		20,1
		33	30	6505					
		35	30	6656					
Dunkeleffekt	21	36		6679		12,0		$0{,}55_2$	
		39		6715					
21	21	39	30	6730	46,7		35,8		19,9
		42	30	6869					
		45	30	7010					
Dunkeleffekt	21	47		7068		9,8		$0{,}59_0$	
		52		7107					
22	21	56	30	7279	32,0		21,1		21,1
		59	30	7378					
	22	03	30	7503					
Dunkeleffekt	22	05	30	7568		11,0			
		08	30	7601					
				Mittelwerte:		10,9		$0{,}55_5$	20,5

Dunkeleffekt im Mittel: 174/16 = 10,9 Stöße pro Minute. Mittelwert des Schwächungsfaktors unter Berücksichtigung des Gewichts der Einzelbestimmung: $f = 0{,}55_5$. Gesamtabschwächung durch 22 Tropfen: $(0{,}55_5)^{22} = 2{,}37 \cdot 10^{-6}$.

Der Verlauf einer einzelnen Empfindlichkeitsmessung ist in Tabelle 1 dargestellt. Die als „Dunkeleffekt" gekennzeichneten 10,9 Stöße pro Minute im Mittel setzen sich zusammen aus der bei völliger Dunkelheit vorhandenen Stoßzahl von 6 Stößen pro Minute und einer von der seinerzeit noch nicht vollständig abgeschirmten diffusen Strahlung im Zimmer herrührenden Stoßzahl von 4,9 pro Minute.

[1]) Siehe Anmerkung auf voriger Seite.

Als (reziprokes) Maß für die Empfindlichkeit des Zählers gibt man zweckmäßigerweise diejenige Beleuchtung bzw. denjenigen Lichtstrom an, die bzw. der eine sicher erkennbare Zunahme der Stoßzahl über den Dunkeleffekt hinaus hervorruft. Für alle Empfindlichkeitsangaben wird im folgenden eine Zunahme der Stoßzahl von 0,5 Stößen pro Minute zugrunde gelegt, ohne Rücksicht darauf, ob dies jetzt 8% beim Pt (kathodenzerstäubt), 50% beim Cu-, 17% beim Pt- (massiv) oder 25% beim Cd-Zähler von dem Dunkeleffekt sind. Diese Zunahme war unter unseren Versuchsbedingungen bei hinreichender Ausdehnung der Zählzeit immer mit Sicherheit zu erkennen.

Da im vorliegenden Fall nach Ausweis der Tabelle eine Abschwächung des Lichtstromes von 0,216 erg/sec um den Faktor $2{,}37 \cdot 10^{-6}$ im Mittel noch eine Zunahme der Stoßzahl um 20,5 pro Minute hervorruft, so beträgt der kleinste mit dem Zähler durch eine Zunahme der Stoßzahl um 0,5 pro Minute erkennbare *Lichtstrom*: $1{,}56 \cdot 10^{-8}$ erg pro sec. Verteilt man diesen Lichtstrom auf die empfindliche Fläche des Zählers von 3,5 cm^2, so ergibt sich als geringste *Beleuchtung*, die von diesem Lichtzähler noch angezeigt wird: $0{,}45 \cdot 10^{-8}$ erg/cm^2 sec. Die *lichtelektrische Ausbeute* ergibt sich zu:

$$\frac{\text{Emittierte Elektrizitätsmenge}}{\text{Aufgestrahlte Energie}} = 4{,}45 \cdot 10^{-6}\ \text{coul/cal.}$$

Aus den Abweichungen der Zahlen in Kolonne 7 der Tabelle 1 vom Mittelwert geht hervor, daß der Abschwächungsfaktor für einen Tropfen auf $\pm$ 1% sicher sein dürfte. Dementsprechend ist die Gesamtabschwächung auf ungefähr $\pm$ 20% sicher. Das gleiche Genauigkeitsmaß gilt für die angegebenen Werte der Empfindlichkeit und der lichtelektrischen Ausbeute. Für längere Beobachtungszeiten ist theoretisch eine Steigerung der Genauigkeit der Einzelmessung und damit eine Steigerung der Empfindlichkeit des Zählers zu erwarten. Praktisch läßt sich jedoch auf diesem Wege nur ein gewisses Optimum erreichen. Unter unseren Arbeitsbedingungen hatte es keinen Sinn, die Beobachtungszeit für eine Einzelmessung über 1 Stunde auszudehnen. Dieses Optimum wurde aber bei der in Tabelle 1 wiedergegebenen Empfindlichkeitsbestimmung nicht ausgenutzt.

§ 4. Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Zustand der Schicht.

Eine qualitativ festgestellte Veränderlichkeit der Empfindlichkeit der in H_2 kathodisch zerstäubten Pt-Schicht mit dem Luftdruck und mit der Zeit gab Veranlassung zur systematischen Untersuchung einer massiv-

metallischen Pt-Kathode, da hier am ehesten zeitlich konstante lichtelektrische Eigenschaften zu erwarten waren. Als Beispiel ist eine der Meßreihen in Tabelle 2 aufgeführt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse bringen die Fig. 12, 13, 14 und 15. Sie zeigen in Abhängigkeit vom Luftdruck: 1. die Zählerspannung, 2. die Stoßzahl, 3. die lichtelektrische Ausbeute, 4. die Empfindlichkeit.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Eigenschaften des Meßgeräts vom Luftdruck. Zählerkathode: massives Platin. Empfindliche Fläche: 3,5 cm². Lichtstrom: ungeschwächt 0,216 erg/sec. Schwächungsfaktor: 0,542 pro Tropfen. Schwächung durch 23 Tropfen: $0{,}542^{23} = 7{,}51 \cdot 10^{-7}$.

Datum 1932	Luftdruck mm	Spannung Volt	Zunahme der Stoßzahl bei 23 Tropfen	Ausbeute 10^{-6} coul/cal	Empfindlichkeit 10^{-9} erg/sec	Empfindlichkeit 10^{-9} erg/cm² sec
22. Juli (neu) . .	22	850	13,8	9,3	5,89	1,68
25. Juli . .	13—14	830—840	12,2	8,2	6,68	1,91
25. „ . .	25	880	7,44	5,0	10,9	3,12
27. „ . .	3	690	34	22,8	2,42	0,69
27. „ . .	1	600	95	63,8	0,864	0,25
28. „ . .	5—6	760—770	22,8	15,3	3,60	1,02
29. „ . .	8	802	17,8	11,95	4,60	1,32
3. August .	0	400[1])	—	149	—	—

Das Ergebnis ist die Feststellung einer raschen Zunahme der Ausbeute und der Empfindlichkeit mit abnehmendem Luftdruck. Die erste Messung wurde noch am Tage der Herstellung des Zählers vorgenommen. Sie ist in den einzelnen Figuren durch ein liegendes Kreuz markiert und durch ihre starke Abweichung vom normalen Gang zu erkennen[2]). Innerhalb von 3 Tagen ist also eine Abnahme der Empfindlichkeit eingetreten. Anschließend zeigte der Zähler eine zeitlich unveränderliche Empfindlichkeit. Auch Kontrollen nach mehreren Monaten konnten dies bisher immer bestätigen. Die Abhängigkeit der Ausbeute vom Luftdruck wurde noch durch eine elektrometrische Messung bei Hochvakuum ergänzt (siehe Fig. 14 und Tabelle 2).

Zu einer ähnlichen Untersuchung an einem Metall mit größerer lichtelektrischer Grenzwellenlänge wurde *Cadmium* verwendet. Sofort nach

[1]) Es genügen in diesem Fall schon einige Volt zur Sättigung. Der Photostrom wurde elektrometrisch durch die Geschwindigkeit der Aufladung eines Einfadenelektrometers gemessen, dessen Faden mit der Spitze des Zählers verbunden war. — [2]) Es ist bemerkenswert, daß der Zähler in diesem Zustand eine kleinere Arbeitsspannung aufweist, als dem Kurvenverlauf der Fig. 12 entspricht.

frischer Politur der Cd-Kathode wurde der Zähler zusammengekittet, so daß schon wenige Stunden später mit der ersten Messung begonnen werden konnte. Eine Wiederholung der Messung nach 2 und 4 Tagen zeigte deutlich, in welcher Weise die Veränderung der Cadmiumoberfläche

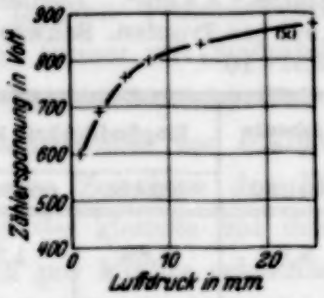


Fig. 12. Zählerspannung in Abhängigkeit vom Luftdruck im Zähler. Kathode: Platin.

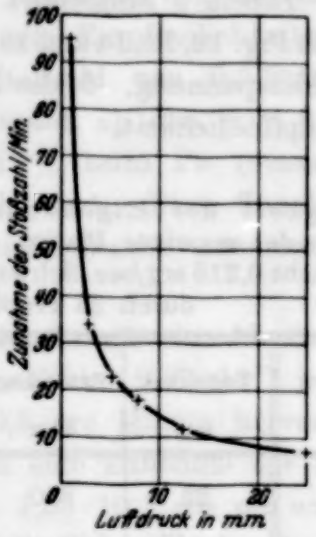


Fig. 13. Stoßzahl in Abhängigkeit vom Luftdruck im Zähler. Eingestrahlte Energie: $1{,}63 \cdot 10^{-7}$ erg/sec. Kathode: Platin.

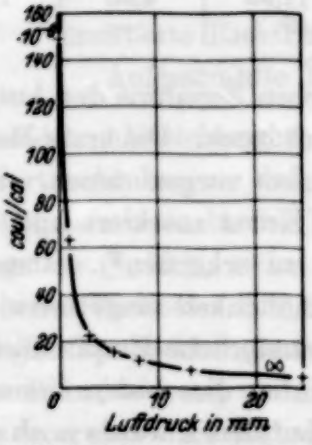


Fig. 14. Lichtelektrische Ausbeute in Abhängigkeit vom Luftdruck im Zähler (bezogen auf auffallende Intensität). Kathode: Platin.

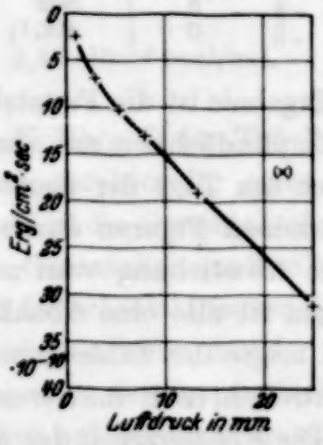


Fig. 15. Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Luftdruck im Zähler. Kathode: Platin.

vor sich ging (siehe Fig. 16, 17 und 18). Während der ganzen Zeit wurde die Ausfriertasche vor dem Zähler mit flüssiger Luft gekühlt, so daß stets nur ein Einfluß einer von Quecksilberdampf freien Luft von einigen mm Druck auf die Schicht möglich war. Fig. 17 veranschaulicht die Abhängigkeit der Stoßzahl vom Luftdruck im Zähler für eine konstante eingestrahlte Energie von $1{,}68 \cdot 10^{-7}$ erg/sec, also bei derselben Tuschelösung als Ab-

schwächer, die für die Messungen an massivem Platin verwendet wurde. In Fig. 16 ist die Abhängigkeit der Arbeitsspannung vom Luftdruck auf-

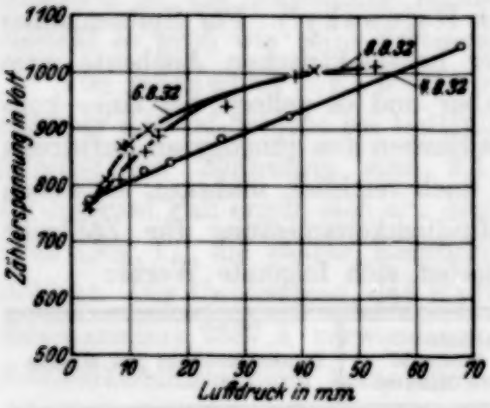


Fig. 16. Zählerspannung in Abhängigkeit vom Luftdruck im Zähler.
Kathode: Cadmium.

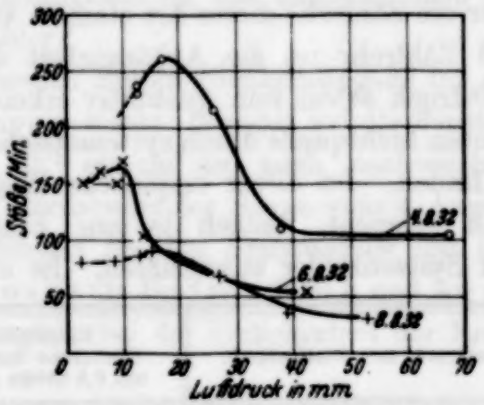


Fig. 17. Stoßzahl in Abhängigkeit vom Luftdruck im Zähler.
Eingestrahlte Energie: $1{,}63 \cdot 10^{-7}$ erg/sec bzw. $4{,}65 \cdot 10^{-8}$ erg/cm² sec.
Kathode: Cadmium.

getragen. Die Abhängigkeit der lichtelektrischen Ausbeute vom Luftdruck (Fig. 18) ist durch zwei beim Hochvakuum elektrometrisch gemessene Werte vom 5. bzw. 8. August 1932 ergänzt. Der Kurvenverlauf der Fig. 18 ist von dem analogen für Pt (Fig. 14) insofern verschieden, als Pt beim Druck 0 das Maximum der lichtelektrischen Ausbeute hat, während es für Cd zwischen 10 und 20 mm Druck liegt. Derartige Maxima sind auch früher schon an Cadmiumphotozellen beobachtet worden [1]), die mit *feuchten* Gasen gefüllt waren; sie lagen allerdings bei wesentlich niedrigeren Drucken. Die Ursache für die zeitliche Abnahme der lichtelektrischen Ausbeute und der Empfindlichkeit der Cadmiumzähler (Fig. 18) dürfte in einer Oxydation und Gasbeladung der Oberfläche zu sehen sein.

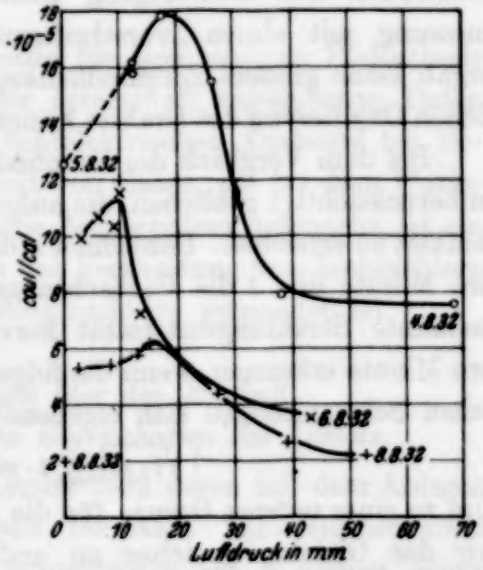


Fig. 18. Lichtelektrische Ausbeute in Abhängigkeit vom Luftdruck im Zähler.
Kathode: Cadmium.

[1]) H. Bomke, Ann. d. Phys. **10**, 579, 1931.

§ 5. Vergleich mit anderen Empfindlichkeits- und Ausbeutemessungen.

Das Geiger-Müllersche Zählrohr wird zum Lichtzähler, wenn die Rohrwand mit einer Fensteröffnung versehen wird. Die erste Angabe über ein Zählrohr dieser Art stammt von Rajewsky[1]). Für Spitzenzähler und Zählrohr ist die Abhängigkeit der lichtelektrischen Ausbeute vom Luftdruck schon rein qualitativ erkennbar und es gelingt, bei einer konstanten Lichtquelle durch systematisches Suchen den günstigsten Luftdruck zu finden. Ist dieser empirische Weg auch reichlich mühsam, so wurde doch versucht, danach je eine Empfindlichkeitsmessung für Zählrohr und Spitzenzähler auszuführen. Es ergaben sich folgende Werte:

Meßgerät mit *Zink*kathode	Empfindlichkeit (Zunahme der Stoßzahl um 0,5 Stöße pro Minute)	Dunkelstoßzahl pro Minute
Zählrohr	$6{,}0 \cdot 10^{-10}$ erg/cm² sec	23,5
Spitzenzähler	$4{,}8 \cdot 10^{-10}$ erg/cm² sec	5

Das Ergebnis besagt, daß im Zählrohr und im Spitzenzähler bei gleicher eingestrahlter Energie und gleicher bestrahlter Fläche gleich viel Photoelektronen den Stoßvorgang auslösen. Eine zweite Empfindlichkeitsmessung mit einem „vorschriftsmäßig" oxydierten Cu-Draht als Anode ergab keine größere Empfindlichkeit. Überhaupt waren mit der absichtlichen Oxydierung des Drahtes keinerlei besondere Eigenschaften verbunden.

Bei dem Vergleich der Empfindlichkeiten ist jedoch vorläufig die *Zeit* unberücksichtigt geblieben, die aufgewendet werden muß, um die Empfindlichkeit zu erreichen. Bezeichnet n die Zahl der Dunkelstöße des Meßgerätes pro Minute und t die Beobachtungszeit, so wird man die durch eine unbekannte Strahlungsintensität hervorgerufene *Zunahme* der Stoßzahl m pro Minute erkennen, wenn die folgende aus einer Betrachtung der statistischen Schwankungen sich ergebende Beziehung erfüllt ist:

$$\left|\sqrt{t \cdot n}\right| \leqq t \cdot m + \left|\sqrt{t(m+n)}\right|.$$

Um zu einer *unteren* Grenze für die Beobachtungszeit zu gelangen, nehmen wir das Gleichheitszeichen an und erhalten für die notwendige Beobachtungszeit

$$\sqrt{t} = \frac{\left|\sqrt{n}\right| + \left|\sqrt{m+n}\right|}{m}.$$

Für den *Spitzenzähler* ergibt sich mit $n_1 = 5$ und $m = 0{,}5$

$$\sqrt{t_1} = 9{,}2 \quad \text{und} \quad t_1 = 85 \text{ min}.$$

[1]) B. Rajewsky, ZS. f. Phys **63**, 576, 1930; Phys. ZS. **32**, 121, 1931; Ann. d. Phys. **20**, 213, 1934.

Für das *Zählrohr* ergibt sich mit $n_2 = 23{,}5$ und $m = 0{,}5$

$$\sqrt{t_2} = 19{,}5 \quad \text{und} \quad t_2 = 380 \text{ min}.$$

Hiernach ist die notwendige Beobachtungszeit für das Zählrohr mehr als viermal so groß wie beim Spitzenzähler.

Von Rajewsky (l. c.) wurde folgende Empfindlichkeitsangabe für ein *Zählrohr* mit Cd-Schicht bei Luftfüllung gemacht: Bezogen auf die Fensteröffnung des Zählrohres sind $9{,}1 \cdot 10^{-11}$ erg/cm² sec noch nachweisbar. In unserem Fall ergibt sich aus dem Höchstwert der Kurve vom 4. August 1932 (Fig. 17) die *gleiche* Empfindlichkeit für den *Spitzenzähler* mit Cd-Schicht. Der Unterschied, daß Rajewsky die Hg-Linie 2650 Å und wir die Resonanzlinie 2537 Å verwendeten, spielt bei der Unsicherheit der Empfindlichkeitsmessungen keine Rolle.

Die lichtelektrische Ausbeute an Cadmiumkathoden abgeschmolzener Zellen bei Gegenwart verschiedener Gase ist von Bomke[1]) untersucht worden. Die von Bomke angegebenen Werte für $\lambda = 254$ mμ liegen zwischen 1 und $2 \cdot 10^{-7}$ coul/cal, und damit merkwürdigerweise drei Zehnerpotenzen niedriger als die hier gefundenen Werte von maximal $18 \cdot 10^{-5}$ coul/cal.

Die in Tabelle 2 angegebene Ausbeute für eine massive Pt-Kathode im Hochvakuum stimmt mit den in der Literatur[2]) angegebenen Daten überein. Die bekannte Abnahme der lichtelektrischen Ausbeute bei Bestrahlung einer Oberfläche in Anwesenheit von Gasen, die bei dem Platinzähler mit Luft nach Fig. 14 mehr als eine Zehnerpotenz ausmacht, ist ein bemerkenswerter Nachteil, den man bei der Verwendung von Lichtzählern in Kauf nehmen muß, weil die Gasfüllung nicht zu vermeiden ist.

§ 6. Weitere Beobachtungen über den Einfluß des Zustandes der Schicht auf die Eigenschaften des Zählers.

a) Zu Beginn der Messung am 4. August 1932 waren mit dem Anlegen der Spannung am Cadmiumzähler alle normalen Zählereigenschaften vorhanden. Am 6. August und noch ausgeprägter am 8. August zeigte der Spitzenzähler unmittelbar nach dem Einschalten eine auffallende Unempfindlichkeit und schlecht definierte Stöße. Dieser Zustand verschwand nun schnell oder langsam, je nachdem, ob viel oder wenig Licht in den Zähler fiel, ob also die Stoßzahl groß oder klein war. Mit

[1]) H. Bomke, Ann. d. Phys. **10**, 579, 1931. — [2]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Sammlung Struktur der Materie, Bd. VIII, S. 28. Berlin 1928.

einer 1 bis 2 Wochen alten Cd-Schicht dauerte es z. B. fast 1 Minute lang bei geringer Stoßzahl, bis die normale Zählfähigkeit wieder erreicht war.

Dieser Anstieg zur normalen Zählerempfindlichkeit kann als ein durch die Stoßentladung bedingter „Aktivierungsprozeß" angesehen werden. Mit der Annahme, daß die Oberfläche mit einer starken adsorbierten Gasschicht beladen ist, und daß mit Beginn der Stoßentladungen eine Zerstörung der adsorbierten Gasschicht eintritt, ergibt sich eine Erklärung für die „Aktivierung". Man kann diese Sensibilisierung nicht als einfache Durchbrechung der Oxydschicht durch eine Art Kathodenzerstäubung auffassen, da die genannte und alle ähnlichen in dieser Richtung im Verhalten des oxydierten Cadmiums gemachten Beobachtungen bei einer kathodenzerstäubten Pt-Schicht wiederzufinden waren. Da bei dieser Schicht keine Oxydation eintritt und dementsprechend auch keine zeitliche Abnahme der lichtelektrischen Ausbeute festgestellt wurde, muß hier die Gasanlagerung durch das Platin selbst veranlaßt sein. Man hat also im Sinne der Hallwachsschen Vorstellungen über den Gaseinfluß eine Verminderung der Ausbeute infolge Absorption der Photoelektronen in der absorbierten Gasschicht vor sich. Ein weiterer Einfluß kann der adsorbierten Gasschicht auf Grund der Vorstellungen von Curtiss[1]) und van den Akker[2]) eingeräumt werden. Nach Curtiss und van den Akker sind es die primär durch das beschleunigte Photoelektron gebildeten positiven Ionen, die vor ihrem Auffallen auf die Kathode durch rein elektrostatische Kraft neue Elektronen aus der Zählerwand herausziehen und dadurch die Stoßentladung einleiten und bis zu der durch Zählerkapazität und Ableitwiderstand festgelegten Grenze unterhalten. Nach unserer Meinung erklärt die Verbindung beider Theorien den Vorgang beim Einschalten des Zählers in der Weise, daß erstens die primären Photoelektronen und zweitens die an der Kathode durch positive Ionen elektrostatisch ausgelösten Elektronen in der angelagerten Gasschicht absorbiert werden.

b) Der am 8. August 1932 bei Hochvakuum gemessene Wert von $2{,}04 \cdot 10^{-5}$ coul/cal für die lichtelektrische Ausbeute am Cd (Fig. 18) liegt wesentlich tiefer, als auf Grund einer Extrapolation aus dem Kurvenverlauf vom 8. August 1932 zulässig ist. In dem oben genannten Sinne heißt dies, daß während der zeitlich vorangegangenen Messung im Hochvakuum eine derartige Aktivierung nicht eingetreten ist bzw. daß sie durch die schwache primäre Elektronenemission nicht hervorgerufen werden kann.

---

[1]) L. F. Curtiss, Bull. Bureau of Standards **4**, 601, 1930. — [2]) J. van den Akker, The Review of Scientific Instruments. 1931.

c) Für eine mehrere Wochen alte Cd-Schicht erhält man eine Spannungsabhängigkeit (Fig. 19) mit einem von den Fig. 5 und 6 merkwürdig abweichenden Verlauf. In diesem Fall ist die Oxydation und Gasbeladung

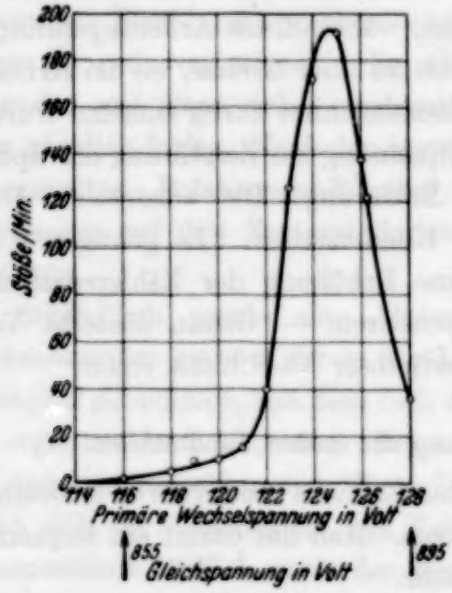


Fig. 19. Stoßzahl in Abhängigkeit von der Zählerspannung. (Gealterte Cadmium-Kathode.)

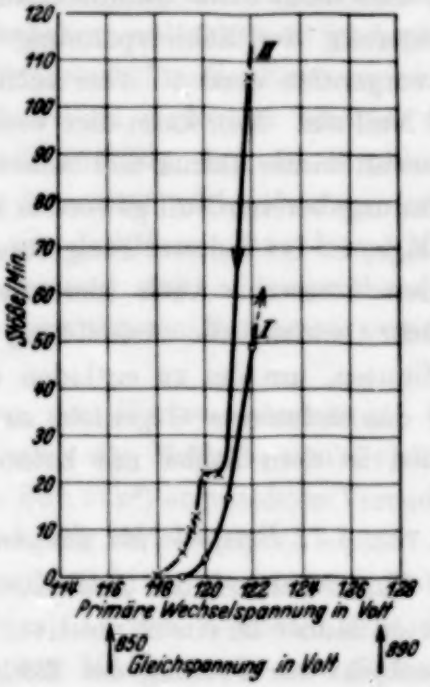


Fig. 20. Stoßzahl in Abhängigkeit von der Zählerspannung. (Gealterte kathodenzerstäubte Platin-Kathode.)

bereits so weit fortgeschritten, daß bei Überlastung des Zählers eine Aufladung der Schicht mit positiven Gasionen eintritt. Das so entstehende Gegenfeld unterbindet allmählich das Zustandekommen von Stoßentladungen.

d) Bei einem Zähler mit Pt-Schicht (kathodenzerstäubt in H_2) kann das Anwachsen der Stoßzahl zum Normalwert so lange dauern, daß inzwischen eine Messung der Spannungsabhängigkeit möglich ist. Dies ergibt einen ansteigenden und einen absteigenden Ast (Fig. 20). Den ansteigenden Ast I erhält man nach jedem Alterungsprozeß *einmalig* sofort nach dem Einschalten bei zunehmender Spannung. Anschließend liegen alle Meßpunkte reversibel auf dem absteigenden Ast II. Es dauert hier also besonders lange, bis die adsorbierte Gasschicht beseitigt ist.

e) Eine 1 bis 2 Monate an atmosphärischer Luft gelegene Cd-Schicht ist für Meßzwecke bereits völlig unbrauchbar geworden. Nach Einstellung der zugehörigen Zählerspannung tritt zunächst das (auf S. 98) erwähnte Anwachsen zur normalen Stoßzahl ein und dann innerhalb von 3 bis 4 Minuten ein Absinken auf Null. Es genügt, die Zählerspannung ungefähr

ebenso lang abzuschalten, um nachher den Prozeß in genau derselben Weise zu wiederholen. Nachdem nun die Stoßzahl auf Null abgesunken ist, tritt nicht etwa Glimmentladung ein, im Gegenteil, durch eine kleine Steigerung der Zählerspannung kann die normale Zähltätigkeit wieder hervorgerufen werden. Aber auch jetzt tritt in derselben Zeit ein Absinken auf Null ein. Man kann dies wiederholen, während das Arbeitsspannungsintervall immer kleiner und labiler wird bis zu einer Grenze, wo der Arbeitsspannungsbereich Null geworden ist, gekennzeichnet durch einzelne Durchschläge, die bei weiterer Steigerung der Spannung zur Zerstörung der Spitze führen können. Auch hier dieselbe Erklärung: Die adsorbierte Gasschicht bewirkt die Ausbildung eines Kondensators. Es genügen 3 bis 4 Minuten, um ihn zu entladen und eine Erhöhung der Zählerspannung um das induzierte Gegenfeld zu kompensieren. — Genau dasselbe Verhalten ist dem Zähler mit kathodenzerstäubter Pt-Schicht eigen.

§ 7. Beispiele für die Anwendung des neuen Lichtzählers.

Zum Nachweis der *Radioaktivität* des Kaliums ausgeführte Meßreihen führten immer zu einem positiven Ergebnis. Man hat damit ein bequemes Testobjekt zur Prüfung der Zählapparatur.

Eine besondere Eignung besitzt der Lichtzähler für die Untersuchung der *langwelligen Grenze* der lichtelektrischen Empfindlichkeit an den verschiedensten Substanzen. Einige qualitative Versuche an Se, CuO u. a. ergaben immer von den bekannten Tabellenwerten nach größeren Wellenlängen abweichende langwellige Grenzen.

Für das *sichtbare Spektralgebiet* sind verschiedene Konstruktionen des Spitzenzählers ausprobiert worden. Am besten hat sich bisher ein ganz aus Glas hergestellter Zähler bewährt, mit einer in üblicher Weise auf einen elektrolytischen Silberniederschlag aufgedampften Natriumschicht als Kathode und einer Pt-Spitze als Anode. Als Füllgas wurde getrockneter Wasserstoff verwendet. Über die Empfindlichkeit ist zu sagen, daß wenn z. B. ein Pt-Lichtzähler in 3 m Entfernung auf das Licht eines Zündholzes mit einem prasselnden Lautsprechergeräusch reagiert, so tut dies der Na-Lichtzähler schon auf das ultraviolettarme Licht einer unterbelasteten Glühlampe hin.

Ein Nachweis der *mitogenetischen Strahlung* (Gurwitsch) scheint nach den Intensitätsschätzungen und -messungen verschiedener Forscher mit dem beschriebenen Lichtzähler durchaus möglich. Mit der oben beschriebenen frisch polierten Cd-Schicht (Empfindlichkeit: $0{,}9 \cdot 10^{-10}$ erg pro cm^2 sec für $\lambda = 2537$ Å) kann im mutmaßlichen Spektralbereich dieser

Strahlung [2000 bis 2600 Å][1]) mit einer Nachweisbarkeit von 10^{-10} bis 10^{-11} erg/cm² sec gerechnet werden. Was die hier seinerzeit auf Wunsch der Herren Barth und Mai unternommenen Versuche mit Zwiebelwurzeln, menschlichem und tierischem Blut und ähnlichem anbetrifft, so ist festzustellen, daß neben Meßreihen, die mit Sicherheit für die Existenz einer derartigen Strahlung sprachen, andere Meßreihen registriert wurden, die keine Spur davon zeigten. Es war jedoch auffällig, daß die Strahlung entweder mit einer sicher nachweisbaren Intensität vorhanden war oder aber gänzlich fehlte. Nach den inzwischen von den Herren Barth und Mai gesammelten Erfahrungen[2]) sind diese ersten sich widersprechenden Ergebnisse auf den Zustand der damals verwendeten Präparate zurückzuführen.

Schließlich wurde eine *Untersuchung der Wirkungsquerschnitte bei Resonanzstößen zweiter Art* in Hg-Dampf nach der Methode von Schütz in Angriff genommen, mit dem Ziel, die von Schütz[3]) angestellten Versuche zu ergänzen und von dem Resonanzübergang $^3P_1 - {}^1S_0$ ($\lambda = 2537$ Å) auf den Resonanzübergang $^1P_1 - {}^1S_0$ ($\lambda = 1849$ Å) zu übertragen. Dabei ergab sich die Gelegenheit, die Feinstruktur und den Zeeman-Effekt der Resonanzlinie 2537 Å nach der Methode von Malinowski und Schein erneut zu untersuchen. Ein methodischer Fortschritt über die Arbeit von Schein[4]) hinaus wurde dadurch erreicht, daß die Versuche unter anderem auch mit nur einer Hyperfeinstrukturkomponente der primären Resonanzstrahlung ausgeführt wurden. Die Isolierung der einen Komponente geschah nach der Methode von Mrozowski[5]). Bei diesen Versuchen hat sich ein Cd-Lichtzähler als brauchbares Meßgerät für die Resonanzstrahlung erwiesen. Nach Abschluß der inzwischen fortgesetzten Versuche wird über deren Ergebnisse berichtet werden.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Gerlach und Herrn Prof. Dr. W. Schütz im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt. Für das fördernde Interesse an dem Fortgang der Arbeit bin ich meinen Lehrern zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

---

[1]) J. Chariton, G. Frank u. N. Kannegießer, Naturwissensch. **18**, 401, 1930. — [2]) H. Barth, Archives des Sciences Biologiques **35**, 29, 1934, Nr. 1. — [3]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **36**, 260, 1926. — [4]) M. Schein, Ann. d. Phys. **85**, 257, 1928. — [5]) S. Mrozowski, Bull. Acad. Pol. 1930 (I) und 1931 (II).

Untersuchungen der differentiellen Ionisation einzelner Polonium α-Teilchen in Luft und der Reichweitestreuung.

Von **Herbert Schulze** in Halle.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1935.)

Mit einem Proportionalverstärker, in Verbindung mit dem Duantenelektrometer, wurde die differentielle Ionisation einzelner Po-α-Teilchen in Luft in einem Schutzringkondensator von 0,3 mm Luftäquiv. (15° C, 760 mm Hg) gemessen. Die an definierten Punkten der Reichweite gemessenen Ionenmengen weisen eine bestimmte Verteilung auf; das arithmetische Mittel aus den Verteilungskurven gibt den wahrscheinlichsten Ionisationswert. Werden die erhaltenen Ionisationswerte als Funktion der Reichweite aufgetragen, so erhält man die wahrscheinlichste Ionisationskurve der Einzelteilchen. Ihr Maximum liegt bei 5,4 mm Restreichweite; die extrapolierte Reichweite ergibt sich zu 3,87 cm (15° C, 760 mm Hg). Am Reichweitenende wurde das Auftreten großer Ionenmengen festgestellt und die Verteilung ihrer Häufigkeit über ein enges Reichweitenintervall ermittelt. — Aus den zur Bestimmung des Ionisationsverlaufs aufgenommenen Registrierungen kann gleichzeitig die registrierte Teilchenzahl ermittelt werden. Man erhält die Verteilungskurve der Reichweiten (Reichweitestreuung). Die Streuung ist größer als nach der Bohrschen Theorie zu erwarten ist, außerdem wurde eine Unsymmetrie nach kurzen Reichweiten zu festgestellt.

Einführung. Während man über die Ionisation schneller α-Strahlen ziemlich gut Bescheid weiß, liegen über das Reichweitenende nur mehr oder weniger begründete Annahmen vor. Die α-Strahlen werden mit homogener Geschwindigkeit ausgesendet, jedoch tritt eine Streuung der Geschwindigkeiten des Bündels schon in den ersten Wegzentimetern ein, wenn sie eine Materieschicht durchsetzen, die ihre Geschwindigkeit merklich herabsetzt. Da sich aber die spezifische Ionisation in den ersten Zentimetern nur wenig ändert, kann in diesem Bereich die Ionisationskurve des ausgeblendeten Bündels (Bragg-Kurve) mit großer Annäherung als Ionisationskurve des einzelnen Teilchens angesehen werden. Für etwa den letzten Zentimeter der Reichweite gilt das nicht mehr, denn hier ist die Änderung der spezifischen Ionisation offenbar sehr groß, und außerdem kommt hinzu, daß die Teilchenzahl nicht mehr konstant ist. Wenn man aber nun auch weiß, daß die Form der Bragg-Kurve durch zwei Faktoren bedingt ist, die Änderung des Ionisierungsvermögens längs der Bahn der einzelnen Partikel und die Längenverteilung des anfänglich homogenen Bündels, so läßt sich der Anteil jeder dieser Ursachen auf die Form der Bragg-Kurve nicht sicher abschätzen.

Aus rechnerischen Überlegungen, welche die Abnahme der Teilchenzahl berücksichtigen, kann man vermuten[1]), daß die Kurve des Einzelstrahls in der Form nur wenig von der des Bündels abweichen kann. So hat I. Curie[2]) die Kurve bestimmt, die durch Berücksichtigung der Streudaten die Bragg-Kurve gibt; diese Methode setzt also die genaue Kenntnis der Daten der Reichweitestreuung voraus und eine Ausblendung, die ein paralleles Bündel gewährleistet. In ganz anderer Weise ist das Problem von Nimmo und Feather[3]) angegriffen worden, die die Enden von Wilsonkammerbahnspuren ausphotometrierten. Die Kurve, welche die von den einzelnen Punkten der Nebenbahnaufnahmen ausgesendete Lichtmenge darstellt, kann als Kurve der relativen Ionisation angesehen werden, wenn man die Voraussetzung macht, daß die Lichtausbeute der Ionisation proportional ist.

Auch mit dem Röhrenelektrometer kann man nicht die Ionisation ein und desselben Strahls an verschiedenen Punkten der Bahn direkt messen. Die von Schmidt und Stetter[4]) aus Stoßgrößenstatistiken nach Anbringen mehrerer Korrekturen erhaltene Ionisationskurve kann nur orientierenden Charakter haben.

Aus theoretischen Gründen und aus der Analogie zu den Erfahrungen an den Kanal- und Kathodenstrahlen ist zu erwarten, daß das Ionisierungsvermögen des einzelnen α-Teilchens mit abnehmender Geschwindigkeit durch ein Maximum geht, jedoch vermutet Geiger[5]), daß das Ionisierungsmaximum bei kleinerer Restreichweite liegt als das der Bragg-Kurve. Die experimentellen Untersuchungen haben Werte von 1,5 bis 6 mm Restreichweite geliefert[6]).

Der von Zipprich[7]) entwickelte Proportionalverstärker in Verbindung mit dem Hoffmannschen Vakuumduantenelektrometer[8]) bietet durch seine Konstanz und die leichte Erreichbarkeit eines hohen Verstärkungsfaktors in einem bequemen Arbeitsbereich die Möglichkeit, die differentielle Ionisation einzelner α-Teilchen über sehr kleine Wegelemente zu messen. Zwar kann man mit dieser Methode auch nicht die Ionisation ein und desselben α-Strahls an verschiedenen Punkten der Reichweite ermitteln, jedoch bietet die angewandte Methode Gewähr dafür, daß die natürliche

[1]) I. Curie, Thèses 1925. — [2]) I. Curie, Ann. de phys. **3**, 299, 1925. — [3]) R. K. Nimmo u. N. Feather, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 139, 1928. — [4]) E. A. W. Schmidt u. G. Stetter, Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 249, Wien 1930. — [5]) H. Geiger, Handb. d. Phys. XXII/2, S. 215. — [6]) H. Geiger, ebenda. — [7]) B. Zipprich, ZS. f. Phys. **85**, 592, 1933; G. Hoffmann, Naturwissensch. **21**, 662, 1933. — [8]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **13**, 480, 1029, 1912.

differentielle Ionisation im bestimmten Reichweitenbereich gemessen wird und die durch Streuung der Energien[1]) in einem α-Strahlenbündel zu erwartende Verteilung der Ionisationswerte. Wir beobachten so das Verhalten der Verteilung über die ganze Reichweite. Daneben gestattet die Methode die an definierten Punkten der Reichweite registrierten Teilchenzahlen zu ermitteln, also auch die Verteilung der α-Teilchen mit der Energie Null über den letzten Teil der Reichweite (Reichweitestreuung).

Im Prinzip stimmt die benutzte Versuchsanordnung mit der von I. Curie (l. c.) zur Untersuchung des Ionisationsverlaufs eines Bündels von α-Strahlen benutzten überein. In einen Schutzringkondensator werden bei einem für die ganze Untersuchung konstanten Druck von etwa $^1/_{10}$ Atmosphäre die α-Teilchen des in bestimmte Entfernungen gebrachten Poloniumpräparats senkrecht zur Feldrichtung eingeschossen, doch werden hier die primär erzeugten Ionen durch Stoßionisation proportional verstärkt und im Duantenelektrometer nachgewiesen.

1. Die Ionisation des einzelnen α-Teilchens.

1. Versuchsanordnung. Die benutzte Apparatur ist in Fig. 1 im Schnitt dargestellt. Durch die kreisförmige Grundplatte ist bernsteinisoliert der Auffänger durchgeführt. Er hat die Dimensionen $3 \times 3\,mm^2$ und ist von einem entsprechend geformten, geerdeten Schutzring umgeben, so daß der Zwischenraum zwischen Auffänger und Schutzring etwa 0,2 mm beträgt. Beide liegen genau in einer Ebene; damit ist ein weitgehend homogenes Feld auch am Rande des Auffängers gewährleistet. Die Gegenelektrode bildet der darüberliegende ausgearbeitete Messingblock, welcher seitlich durch eine Bernsteinisolation getragen wird und der parallel in der Vertikalrichtung verschoben werden kann, um die gewünschte Entfernung zwischen Block und Auffänger einstellen zu können.

Der Messingblock, welcher die Maße $20 \times 20 \times 5\,mm^3$ hat, ist mit einer zylindrischen Ausfräsung versehen; in der Längsrichtung besitzt er zum Einschuß der α-Teilchen zwei rechteckige Öffnungen von den Dimensionen $2 \times 8\,mm^2$. Außen trägt der Block ein Gewinde von $^1/_4$ mm Steigung, dessen Gewindegänge senkrecht zur Zeichenebene gezogene Gitterdrähte von 0,03 mm Durchmesser aufnehmen. Das engmaschige Drahtgitter liegt damit senkrecht zur Flugrichtung der α-Teilchen und vermeidet weitgehend den Einfluß störender Inhomogenitäten des Feldes. Die Bedeutung des Gitters wird noch näher erläutert werden. Da bei einem konstanten Druck

[1]) G. H. Briggs, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 313, 1927.

von etwa $^1/_{10}$ Atmosphäre wegen der in diesem Bereich günstigen Verstärkungsbedingungen und der dabei vorhandenen Reichweite von etwa 390 mm der Polonium-α-Teilchen gearbeitet werden sollte, ist an dem auf der kreisförmigen Grundplatte aufsitzenden Metallzylinder seitlich ein Rohr von 40 mm Durchmesser und 450 mm Länge angesetzt. Die an seinen beiden Enden sitzenden Lager führen eine kräftig dimensionierte Gewindespindel, die erlaubt, das auf einer Gewindemutter befestigte Präparat in die gewünschte Entfernung zu bringen. Die außen an der Spindel befestigte

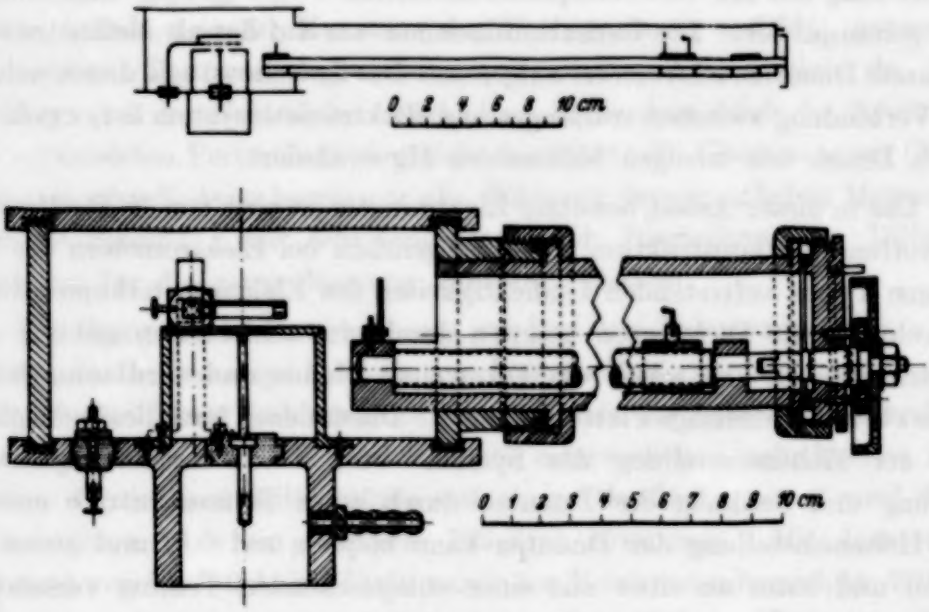


Fig. 1. Schnitt durch die Apparatur.

Trommel ist mit einer 0,01 mm Entfernung entsprechenden Teilung versehen und erlaubt in Verbindung mit einem Zählwerk, die Entfernung des Präparats, auf Normaldruck bezogen, auf 0,001 mm genau anzugeben. Das in die Kammer hineinreichende Ende des Ansatzrohres trägt eine Blende, die verhindert, daß α-Teilchen zwischen Gitter und Auffänger eingeschossen werden können; ihr oberer Rand liegt 0,5 mm unterhalb der Einschußöffnung. Die in bezug auf das Präparat vor ihr liegende höhere Blende kann von außen, um die Einschußöffnung freizugeben, mit einem Magneten nach hinten umgelegt werden. Damit ist es möglich, unter denselben Versuchsbedingungen den natürlichen Verseuchungseffekt und die Ionisierung der einzelnen eingeschossenen α-Teilchen zu beobachten.

Das Untersuchungsgefäß konnte durch einen in der Figur nicht sichtbaren Pumpstutzen evakuiert werden. Parallel dazu lag ein Ausgleichsgefäß von etwa 10 Liter Inhalt, in das ein Thermometer von $^1/_{10}$ Grad

Teilung fest eingebaut war. Die Druckmessung wurde mit einem verlängerten McLeod-Manometer auf $^1/_{10}$ mm genau vorgenommen. Apparatur und Ausgleichsgefäß waren durch verblasene Glasrohre verbunden, an wenigen Stellen war mit Picein gekittet. Die Dichtungen, die ohne Ausnahme aus Gummi waren, mußten wie auch alle Verblasungen sehr sorgfältig ausgeführt sein, da für die gesamte Apparatur Dichtekonstanz für mehrere Wochen zu fordern war. Deshalb mußte auch die Dichtung am Ende des Ansatzrohres sehr sorgfältig gearbeitet sein; der Konus, dessen Ansatz die Verbindung mit der Gewindespindel herstellte, war sorgfältig eingeschliffen und genau justiert. Die Ionisationskammer war auf das als Meßinstrument benutzte Duantenelektrometer aufgesetzt. Das Zwischenstück, durch welches die Verbindung zwischen Auffänger und Elektrometersystem lief, wurde auf einen Druck von wenigen Millimetern Hg evakuiert.

Das in dieser Arbeit benutzte Elektrometer ist eine von G. Hoffmann entworfene Neukonstruktion. Die gelegentlich bei Elektrometern des bisherigen Typus auftretenden Undichtigkeiten des Elektrometerkopfes durch schlechtsitzende Dichtungen konnten durch eine andere Formgebung vermieden werden. Er erhält die Form eines Konus und wird unmittelbar in die obere kreisförmige Platte eingesetzt. Die dadurch fortfallende Möglichkeit der Höheneinstellung des Systems wird durch verkantungssichere Hebung und Senkung der Duanten durch einen Schraubentrieb ersetzt. Die Höheneinstellung der Duanten kann bequem auf 0,01 mm genau erfolgen und kann an einer mit einer entsprechenden Teilung versehenen Trommel abgelesen werden.

Da eine Verkürzung der Suspension eine Vergrößerung der Richtkraft und damit eine kürzere Einstelldauer mit sich bringt, konnte das Elektrometer niedriger gebaut werden, so daß die Suspension hier nur halb so lang ist wie die bisher übliche. Trotz dieser Änderungen bleiben die elektrischen Eigenschaften des Instruments erhalten. Bei Verwendung eines der neuen Systeme nach Diebner[1]) ist bei einer Empfindlichkeit von 3000 E.-Q./mm die Skale von 30 cm Breite etwa 20% inhomogen. Es können etwa 100 bis 120 Einzeleffekte pro Stunde registriert werden.

Zur Erzeugung des für die Stoßionisation erforderlichen hohen Feldes von etwa 6000 Volt/cm zwischen Gitter und Auffänger diente eine Batterie von sechs Anodenbatterien von je 150 Volt. Sie lag über einem Schutzwiderstand von $3 \cdot 10^5$ Ohm mit ihrem negativen Pol an dem mit dem Gitter versehenen Messingblock und dem positiven Pol am Kammergehäuse bzw. an

[1]) K. Diebner, ZS. f. Phys. **85**, 373, 1933.

Erde. Parallel dazu war ein vereinfachtes Duantenelektrometer geschaltet, das als Nullinstrument für die von Heß [1]) ausgearbeitete Kompensationsmethode zur Messung der Spannung diente. Zu diesem Zwecke war auf das Elektrometer ein Schutzringkondensator aufgesetzt, dessen kleiner kreisförmiger Auffänger von 3 mm Durchmesser mit dem Elektrometersystem verbunden war, während der positive Pol der Batterie an der gegenüberliegenden Kondensatorplatte von 160 mm Durchmesser lag. Die auf den Auffänger influenzierte Ladung wurde über den Influenzierungsring kompensiert. Da die Spannung im Kompensationskreis auf $1^0/_{00}$ genau gemessen werden konnte, war die Konstanz der Hochspannung auf $1^0/_{00}$ genau gewährleistet. Das war wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Verstärkung von der Feldstärke notwendig. Außerdem blieb die Spannung der verwendeten Pertrixbatterien nicht konstant; die Überspannung (20%) sank erst schnell, dann langsamer ab. Während der eigentlichen Messungen sank die Spannung nur sehr langsam; durch Zuschaltung der Differenz wurde sie für die ganze Messung konstant gehalten.

Für die gesamte Untersuchung wurden drei Poloniumpräparate verwendet, da die Messung über sehr verschiedene Entfernungen vorgenommen wurde, wobei durch Änderung des Raumwinkels die Anzahl der ausgeblendeten α-Teilchen erheblich variierte. Die erforderlichen, sehr kleinen Aktivitäten wurden auf Silberknöpfe mit einer Oberfläche von 3 mm^2 durch Überstreichen über ein stärkeres Präparat gewonnen. Mit dem ersten Präparat von $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ elst. Einh. wurde der Reichweitenbereich bis 280 mm gemessen, mit dem zweiten Präparat von $7{,}4 \cdot 10^{-1}$ elst. Einh. von dieser Entfernung an bis an das Reichweitenende. Ein anomaler Ionisationseffekt machte für die letzten 4 mm der Reichweite bei einer näheren Untersuchung die Anwendung eines dritten Präparats von 14,8 elst. Einh. erforderlich.

2. Meßmethodik. Nachdem Präparat, die vor ihm sitzende Blende und Einschußöffnung am Gitterträger durch optische Justierung in eine Gerade gebracht worden waren, wurde das Ionisationsgefäß auf einen Druck von etwa $^1/_{10}$ Atmosphäre evakuiert. Nach Ausgleich des Druckes wurde die Spannung an das Gitter angelegt und die Feldstärke so weit erhöht, daß das einzelne α-Teilchen, welches unter diesen Bedingungen etwa 900 Ionen erzeugt, im Elektrometer bei einer Empfindlichkeit von 78000 E.-Q./mm Ausschläge von etwa 7 mm lieferte. Da ein Polonium-α-Teilchen am Anfang seiner Reichweite etwa 3000 Ionen pro mm erzeugt, ist der Verstärkungsfaktor 530. Dieser Verstärkungsfaktor wurde für die gesamte Untersuchung

[1]) E. Heß, ZS. f. Phys. **83**, 698, 1933.

beibehalten, wenn man von den letzten 3 mm wegen der kleinen Elektrometerausschläge absieht, die die Anwendung einer größeren Verstärkung notwendig machten.

Der Verstärkungsmechanismus ist dabei der folgende. Die von den senkrecht zur Feldrichtung in den Schutzringkondensator eingeschossenen α-Teilchen erzeugten Ionen werden durch den Durchgriff des starken Feldes zwischen Gitter und Auffänger nach dem Gitter gezogen, wobei ihre Geschwindigkeiten jedoch so klein bleiben, daß keine Stoßionisation auftritt.

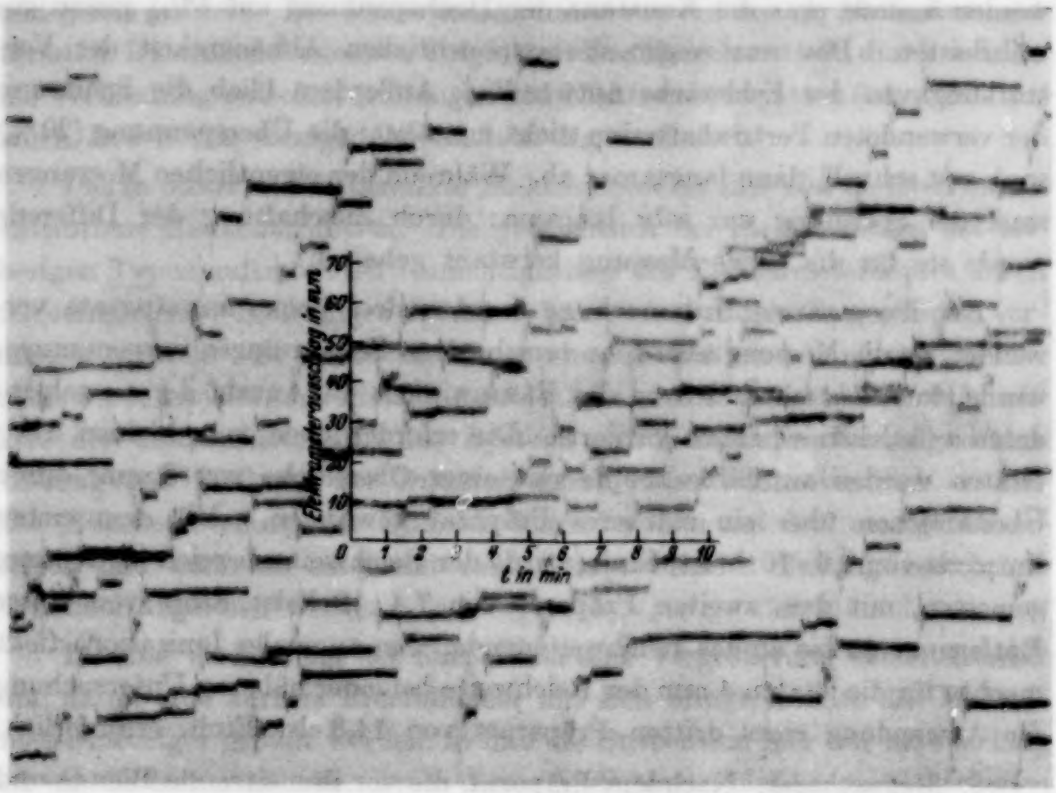


Fig. 2. Ausschnitt aus einer Registrierung.

Die definierte Beschleunigungsstrecke liegt zwischen Gitter und Auffänger. Durch das zwischen beiden liegende hohe Feld erfahren die Elektronen eine starke Beschleunigung, so daß Stoßionisation eintritt. Die somit erhaltene Verstärkung ist, wie Zipprich (l. c.) im Einklang mit der Townsendschen Theorie der Stoßionisierung zeigen konnte, da unterhalb der Entladungsgrenze gearbeitet wird, der primär erzeugten Ionenmenge proportional. Der Elektrometerausschlag ist also ein Maß der von den einzelnen α-Teilchen erzeugten Ionenmenge.

Infolge statistischer Schwankungen ist immer die photographische Registrierung einer größeren Teilchenzahl erforderlich. Die Fig. 2 stellt einen Ausschnitt aus einer Registrierung dar. Aus dem eingezeichneten Koordinatensystem ist Größe und zeitliche Aufeinanderfolge der einzelnen Stöße ersichtlich.

Diese Registrierung wurde bei einer Entfernung des Präparats vom Auffänger von 361 mm (15° C, 76 mm Hg) gewonnen. Aus der Reproduktion ist die große Regelmäßigkeit der Verstärkung erkennbar, jedoch ist zu bemerken, daß sie erst durch eine später zu beschreibende Änderung der Ausblendung so erhalten wurde. Zuweilen treten Stöße in so kurzer zeitlicher Aufeinanderfolge auf, daß das Auflösungsvermögen des Elektrometers nicht ausreicht, sie exakt zu trennen. Sie fanden bei der Ermittlung des Ionisationsverlaufs, ebenso wie die von Verseuchungsteilchen erzeugten sehr kleinen Stöße, keine Berücksichtigung. Bei der Bestimmung der Teilchenzahlen sind jedoch beide zu berücksichtigen.

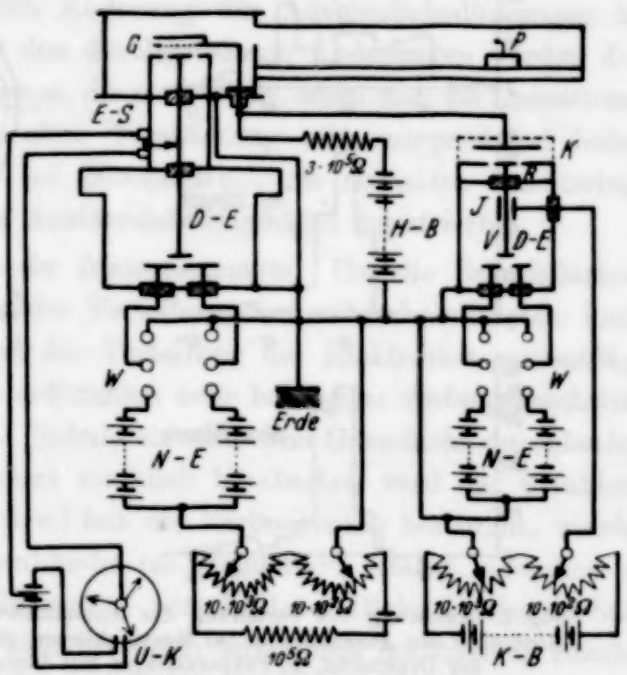


Fig. 3. Schaltungsschema der Apparatur.
D.-E. = Duantenelektrometer. V. D.-E. = Vereinfachtes Duantenelektrometer. E.-S. = Erdschalter. H.-B. = Hochspannungsbatterie. N.-E. = Normalelemente. K.-B. = Kompensationsbatterie. U.-K. = Uhrkontakt. W. = Wippe. G. = Gitter. P. = Präparat. K. = Kondensator. I.-R. = Influenzierungsring.

In Intervallen von 20 Minuten wurde das Elektrometer durch einen Uhrkontakt geerdet, um den Lichtzeiger, der inzwischen über das Papier gewandert war, auf seinen Ausgangspunkt zu bringen und die Spannung zwischen Gitter und Auffänger auf ihren alten Betrag zurückzubringen. In Fig. 3 ist das Schaltungsschema der Apparatur dargestellt.

Die Registrierungen wurden mit dem von G. Hoffmann konstruierten und schon mehrfach beschriebenen Meßapparat ausgewertet[1]). Jeder

[1]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928; K. Diebner, ebenda **77**, 584, 1932.

Elektrometerausschlag gibt auf dem Meßblatt einen Meßpunkt, wobei die Ordinate im Verhältnis 1 : 10 vergrößert ist. Die Meßpunkte streuen über einen gewissen Bereich, durch Auszählung der Besetzungszahlen der immer 1 mm umfassenden Ausschlagsklassen erhält man die Verteilung der Teilchenzahlen über die Stoßgrößen und damit über die Ionenmengen. In der Fig. 4 gibt die oberste Abbildung diese Verteilung wieder. Als Ordinaten sind die

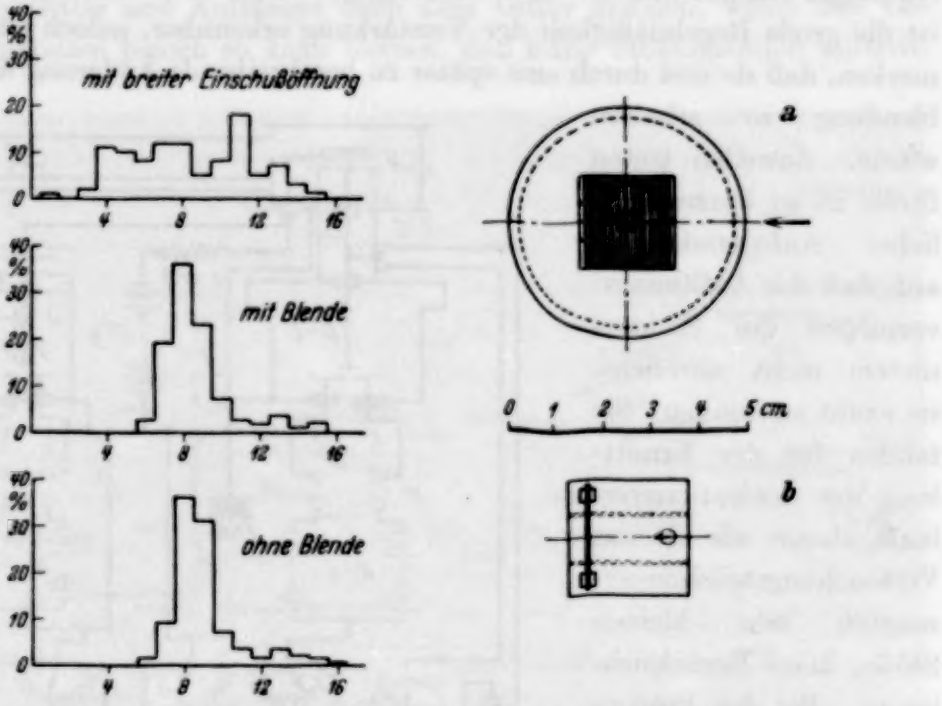


Fig. 4. Änderung der Verteilung der Ionisationswerte mit der Ausblendung. Geometrie der Ausblendung. a) Messingkörper, Schutzring und Auffänger in der Draufsicht, b) Präparatträger mit Blende in der Draufsicht.

Teilchenzahlen in Prozenten der Gesamtteilchenzahl aufgetragen, als Abszisse ihre Verteilung über die Ausschlagsgröße in Millimetern. Die Ausschläge weisen eine erhebliche Streuung auf, die nicht durch den Verstärkungsmechanismus hervorgerufen sein kann. Da die Versuchsanordnung durchaus der von Zipprich angewendeten entsprach, mußte angenommen werden, daß eine Abweichung in der Ausblendung diese erhebliche Streuung hervorrief. Es wurde deshalb die rechteckige Einschußöffnung an dem Gitterkörper durch eine zylindrische Bohrung von 1,5 mm Durchmesser und 1,5 mm Länge ersetzt. Die geometrischen Bedingungen sind aus der oberen rechten Abbildung der Fig. 5 ersichtlich. Unter denselben Verstärkungsbedingungen wurde durch diese Änderung die in der zweiten Verteilungskurve dargestellte Verteilung erhalten. Es ist ein scharfes Maximum vorhanden; in dieser Ausschlagsklasse liegen 36% aller beobachteten Teilchen.

Um den Einfluß der Blende vor dem Präparat, die eine Öffnung von 0,8 mm Durchmesser hatte, auf die Verteilung festzustellen, wurde diese entfernt, und mit der nunmehr allein wirksamen Ausblendung durch die Einschußöffnung am Gitterkörper wurde die dritte Verteilungskurve erhalten. Offenbar hat die Präparatblende keinen Einfluß auf die Streuung der Ionisationswerte. Sie wurde deshalb nicht weiter verwendet, so daß die Ausblendung für die ganze Untersuchung durch die Einschußöffnung von 1,5 mm Länge und 1,5 mm Durchmesser besorgt wurde.

Eine weitere wesentliche Änderung der Verteilung um den wahrscheinlichsten Ausschlagswert durch Änderung der Ausblendebedingungen ist nicht zu erwarten; denn mit den durchgeführten Änderungen werden dieselben Verteilungskurven erhalten, die man erhält, wenn man die Ionisationseffekte einzelner α-Teilchen ohne Verstärkung mit entsprechend hoher Elektrometerempfindlichkeit bei Normaldruck im normalen Schutzringkondensator unter denselben Ausblendebedingungen registriert[1]).

3. Die Verteilungskurven der Ionisationswerte. Um die Brauchbarkeit der Methode zu erweisen, aus der Verteilung den wahrscheinlichsten Ionisationswert zu ermitteln, soll die Verteilung der Elektrometerausschläge diskutiert werden. Daß die α-Strahlen sehr homogene Anfangsgeschwindigkeiten haben, ist bekannt. Sobald sie aber eine Gasschicht durchlaufen haben, die ihre Geschwindigkeit merklich herabsetzt, wird das Strahlenbündel inhomogen. Briggs (l. c.) hat die Verbreiterung bestimmt, welche ein an sich schmales Strahlenbündel im Magnetfeld erfährt, nachdem es Materie — in diesem Falle Glimmer — verschiedener Dicke durchsetzt hat. Seine Versuche zeigen, daß sich in einem anfänglich homogenen Bündel Energieschwankungen in der Weise ausbilden, wie sie von der Bohrschen Theorie[2]) vorausgesagt werden. Das Verteilungsgesetz der Energien um die mittlere Energie ist ein Gaußsches, die Streuung bildet sich zum weitaus größten Teil im ersten Teil der Bahn aus; ihrem absoluten Wert nach ist sie allerdings 1,4mal größer als die Theorie verlangt. Briggs konnte weiter zeigen, in welchem Maße die Streuung mit abnehmender Restreichweite anwächst und daß die Gaußsche Verteilung der Energien um die mittlere Energie erhalten bleibt.

Das bedeutet für unsere Verhältnisse das Folgende. Wenn die Energien eine Gaußsche Verteilung aufweisen, dann werden die für die einzelnen α-Teilchen gemessenen Ionisationswerte nach einem Gesetz von demselben Typus verteilt sein. In Fig. 5 sind die Verteilungskurven der in sechs ver-

[1]) B. Zipprich, l. c. — [2]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913; **30**, 581, 1915.

schiedenen Entfernungen aufgenommenen Elektrometerausschläge dar gestellt. Sie umfassen immer etwa 200 Teilchen; die angegebenen Entfernungen beziehen sich auf 15° C und 76 mm Hg. Wie zu erwarten zeigen

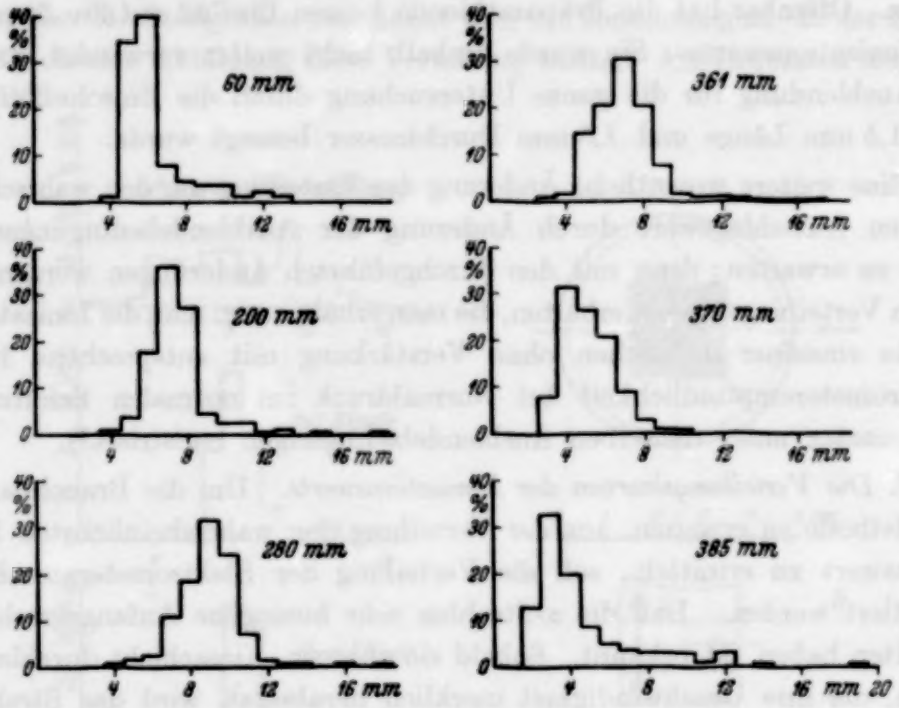


Fig. 5. Verteilungskurven.

auch die Ionisationswerte annähernd eine Gaußsche Verteilung und die Streuung wird mit Annäherung an das Reichweitenende größer.

Für die Verteilung können zwei weitere im folgenden zu besprechende Umstände von Bedeutung sein.

1. Vermöge der Umladungen[1]) wechselt die Ladung des α-Teilchens während seiner Bahn. Die doppelt positive Ladung ist für den größten Reichweitenbereich die weitaus häufigste, jedoch sind die Ladungen + 1 und 0 ebenfalls vorhanden. Da sich Aufnahme und Abgabe von Elektronen auf der ganzen Wegstrecke mehrere 100mal wiederholen, kann für ein Bündel von α-Strahlen nur von einer mittleren Ladung in einem bestimmten Reichweitenbereich gesprochen werden. Die Größe der mittleren Ladung ist eine Funktion der Geschwindigkeit, wie aus folgender Tabelle ersehen werden kann[2]).

---

[1]) G. H. Henderson, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 496, 1923. — [2]) H. Geiger, Handb. d. Phys. XXII/2, S. 225.

Geschwindigkeit der α-Strahlen in 10^8 cm/sec	2	4	6	8	10	12
Mittlere Ladung in Elementareinheiten . .	0,25	1,1	1,60	1,85	1,92	1,98

Ferner ist die Umladungshäufigkeit ebenfalls geschwindigkeitsabhängig. Nach Rutherford[1]) kann das Verhältnis der einfach geladenen zu den doppelt geladenen Teilchen N_+/N_{++} proportional zu $1/v^n$ gesetzt werden, wobei n etwa den Wert 5 hat.

Da die Ionisation der Ladung proportional ist, muß die Abnahme der Ladung und die Änderung des Verhältnisses N_+/N_{++} auf die Streuung der Ionisationswerte für verschiedene Entfernungen von verschiedenem

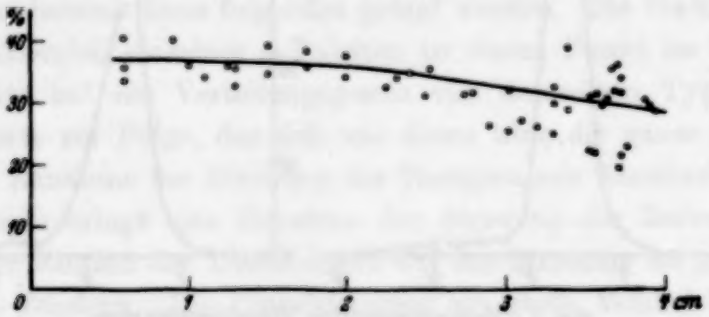


Fig. 6. Zunahme der Streuung mit Annäherung an das Reichweitenende.

Einfluß sein. Nach kleineren Geschwindigkeiten zu werden die Ladungswechsel während der Zurücklegung des Weges über der Meßstrecke häufiger. Es ist also eine Zunahme der Streuung der Ionisationswerte nach dem Ende der Reichweite zu durch Umladungen im Sinne einer Verbreiterung zu erwarten. Allein der Einfluß sollte gering sein, denn selbst die Vergrößerung des Streukoeffizienten der Reichweiten (Endstellen mit der Geschwindigkeit Null, siehe Abschnitt II) sollte 10 bis 15% nicht überschreiten[2]).

Zur Ergänzung der in Fig. 5 gegebenen Verteilungskurven sind in Fig. 6 aus sämtlichen Verteilungskurven die Zahlen der Teilchen, die in der Klasse mit der höchsten Besetzungsziffer gezählt wurden, in Prozenten der an dieser Stelle registrierten Gesamtteilchenzahl als Funktion der Reichweite aufgetragen.

2. Weiterhin ist der Einfluß der Ablenkung um große Winkel auf die Verteilung der Ionisationswerte zu diskutieren. Da bei der Vielfachstreuung größere Ablenkungswinkel sehr unwahrscheinlich sind, kann ihr Einfluß nur sehr gering sein. Für die Verteilung der Ionisationswerte spielt sie keine Rolle. Eine wesentlichere Rolle sollte die Einzelstreuung spielen.

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **47**, 277, 1924. — [2]) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 123, 1932.

Nach größeren Geschwindigkeiten zu ist sie allerdings auch zu vernachlässigen; sie wird einflußreicher für Geschwindigkeiten kleiner als $0{,}5\,v_0$ und wächst nach dem Reichweitenende zu rapide an. Briggs[1]) hat den Anteil der Teilchen berechnet, die eine Ablenkung um mehr als 4^0 im Glimmer (angenommene Atomnummer 12) erleiden sollten. In Reichweitenintervallen von 0,25 mm Länge, denen eine mittlere Geschwindigkeit zugeordnet wird, findet er, daß dieser Betrag auf 2,6, 6,2, 21% anwächst,

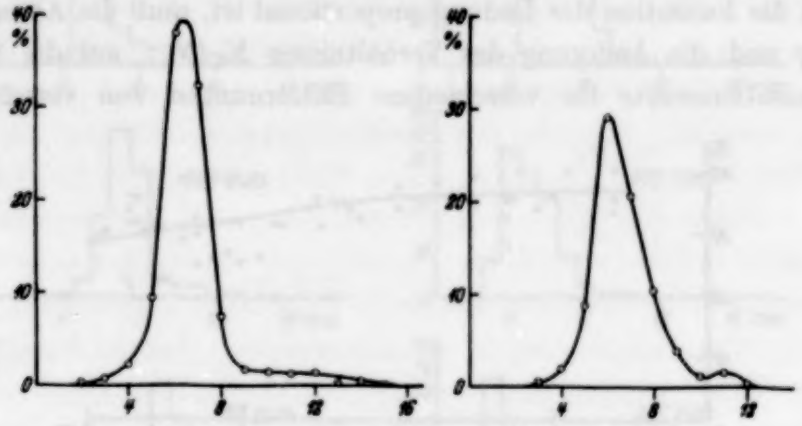


Fig. 7. Zusammengefaßte Verteilungskurven.

wenn die Geschwindigkeit der gestreuten α-Teilchen auf 0,41, 0,33, $0{,}23\,v_0$ zurückgeht. Für unsere Verhältnisse würde das bedeuten, daß im Reichweitenbereich von 0 bis 300 mm der Betrag der α-Teilchen, die mehr als 4^0 abgelenkt werden, kleiner als 3% ist, in der Entfernung 355 mm sollten dann etwa 20% aller Teilchen um mehr als 4^0 abgelenkt werden. Es ist also in diesem Bereich mit einer Unsymmetrie der Verteilung nach größeren Ionenmengen zu rechnen.

Aus den bis jetzt gegebenen Verteilungskurven geht das nicht sicher hervor, weil offensichtlich die zugrunde gelegte Anzahl von 200 Teilchen für jede Kurve zu klein ist, um statistische Schwankungen genügend auszuschließen. Es wurden deshalb alle Verteilungen der Entfernungen von 60 bis 300 mm zu einer Kurve vereinigt und ferner alle Verteilungen der Entfernungen von 340 bis 380 mm zu einer zweiten Kurve zusammengefaßt. Vermöge der jetzt verwendeten Teilchenzahl von etwa 2500 Teilchen für jede Kurve konnte die bisher angewandte Darstellung durch eine unstetige Kurve durch eine stetige Kurve ersetzt werden. Die linke Kurve der Fig. 7 zeigt, daß für die ersten 300 mm der Reichweite die Verteilung der von den einzelnen α-Teilchen erzeugten Ionenmengen um die mittlere Ionenmenge

[1]) G. H. Briggs, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 313, 1927.

eine Gaußsche ist und daß, wie zu erwarten, kein Einfluß der Winkelstreuung feststellbar ist. Die der Anzahl nach kleine Unsymmetrie nach großen Werten zu, kommt durch das zeitliche Zusammentreffen zweier Stöße zustande; wobei der allmähliche Abfall auf die Zusammenfassung über einen erheblichen Reichweitenbereich zurückzuführen ist. Die zweite Kurve, welche die Verteilung der Ionisationswerte im Reichweitenbereich 340 bis 380 mm darstellt, zeigt den Einfluß der Einzelstreuung in dem zu erwartenden Sinne und dem durch die Geometrie unserer Anordnung (siehe Fig. 4) bedingten Ausmaße. Das kleine zweite Maximum kommt wieder durch Doppelstöße zustande.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden. Die Gaußsche Verteilung der Energien einzelner α-Teilchen an einem Punkt im ersten Teil der Reichweite hat ein Verteilungsgesetz von demselben Typus für die Ionisationswerte zur Folge, das sich wie dieses über die ganze Reichweite erhält. Eine Zunahme der Streuung der Energien mit Annäherung an das Reichweitenende bringt eine Zunahme der Streuung der Ionisationswerte mit sich. Der Einfluß der Umladungen auf die Streuung ist gering, zeigt aber dieselbe Tendenz. Die Einzelstreuung um große Winkel hat für das Ende der Reichweite eine Unsymmetrie der Verteilung nach großen Ionenmengen zur Folge.

Es ergibt sich also, da unsere Methode alle auf Grund der bekannten Eigenschaften der α-Strahlen zu erwartenden Effekte dem Sinne und Ausmaße nach zeigt, daß sie geeignet ist, die Ionisationseffekte einzelner α-Teilchen zu messen.

4. Die wahrscheinlichste Ionisationskurve des einzelnen α-Teilchens. Die Berechnung der mittleren Ionenmenge für die einzelnen Punkte der Reichweite wurde nach der folgenden Formel ausgeführt:

$$I = \frac{\sum N_i \cdot I_i}{\sum N_i},$$

worin N_i die Anzahl der Teilchen in den einzelnen Klassen bedeutet und I_i die Ionenmengen, die der Mitte jeder Klasse entsprechen. I ist dann die mittlere Ionenmenge und der wahrscheinlichste Ionisationswert für diesen Punkt der Reichweite. Bei der immer registrierten Teilchenzahl $N \sim 200$ beträgt der mittlere relative Fehler der mittleren Ionenmenge etwa 2%. In den letzten 3 mm der Reichweite wird der errechnete Wert durch Einfluß der Winkelstreuung etwas zu groß; der Fehler der mittleren Ionenmenge für dieses Reichweitenbereich sollte aber 4% nicht überschreiten.

In Fig. 8 sind die erhaltenen Ionisationswerte in Prozenten der Maximalionisation als Funktion der Reichweite aufgetragen. Die Kurve stellt also den wahrscheinlichsten Ionisierungsverlauf längs der Bahn der einzelnen Polonium-α-Teilchen in Luft von 15° C und 760 mm Hg dar. Das Verhältnis der Ionisation am Ursprung zur Maximalionisation ergibt sich zu 0,515. Nach einem mit dem Anstieg der Ionisation eines Bündels von α-Strahlen ähnlichen Anstieg erreicht die Ionisation ihr Maximum bei 5,4 mm Restreichweite und fällt dann geradlinig ab. Durch Schnitt der Verlängerung des geradlinigen Abfalls mit der Abszisse erhält man die in dieser Weise definierte extrapolierte Reichweite von 3,87 cm (15° C und 760 mm Hg).

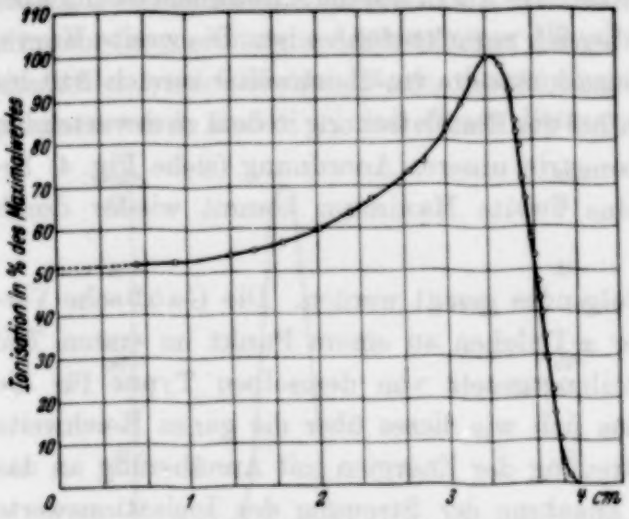


Fig. 8. Wahrscheinlichste Ionisationskurve einzelner Polonium-α-Teilchen.

5. Vergleich der Kurve der Energieänderung mit der Ionisationskurve. Es kann untersucht werden, bis zu welchem Punkte sich das Ionisierungsvermögen eines α-Teilchens parallel mit seinem Energieverlust ändert. Der Energieverlust eines α-Teilchens längs eines Wegelements sei $-\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$. Ein gewisser Betrag f dieses Energieverlustes findet sich in dem absorbierenden Gase in der Form der Ionisierungsenergie wieder. Es ist also

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}x} = f\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}.$$

Wenn man annimmt, daß der Energiebetrag, der zur Ionisation verwendet wird, nicht von x abhängt, würde unsere Ionisationskurve die Änderung von $\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ wiedergeben. Dann wäre der Koeffizient f also konstant, und die Ionisationskurve würde selbst $-\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ darstellen. Wenn man jedoch eine Differenz zwischen der Kurve der Energieänderung $-\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ und der Ionisationskurve bemerkt, muß man schließen, daß der Faktor f nicht konstant ist und daß der Ionisationsertrag sich mit dem von den Teilchen zurückgelegten Weg ändert.

Die Kurve des Verlaufs von $-\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ kann aus der Untersuchung über die Geschwindigkeitsabnahme der α-Teilchen entnommen werden. Zur

Durchführung dieses Vergleichs sollen die experimentellen Resultate von Mano[1]) benutzt werden, der die Geschwindigkeitsabnahme in Luft und in den seltenen Gasen bis zu Geschwindigkeiten von 1 bis $1{,}3 \cdot 10^9$ cm/sec untersucht hat. Mano extrapoliert seine experimentellen Resultate nach kleinen Geschwindigkeiten zu mittels der theoretischen Formeln von Bethe[2]) und Bloch[3]), nachdem er einen empirischen Wert der mittleren Anregungsenergie $\overline{E}$ ermittelt hat, die in diesen Formeln eine Rolle spielt.

In der Fig. 9 ist der Ionisierungsverlauf mit der Energieänderung verglichen. Die Kurve I ist die Kurve der Energieänderung nach den Experimenten von Mano über die Geschwindigkeitsabnahme der α-Strahlen in Luft. Der Teil der Kurve, der auf experimentellen Resultaten beruht, ist durch l begrenzt. Die Werte rechts von l wurden mittels der theoretischen Formel von Bethe extrapoliert. In der Kurve II wurde der extrapolierte Teil mittels der durch Bloch korrigierten und durch Relativitätsterme vervollständigten Gleichung von Bethe gewonnen. Die gestrichelt gezeichnete Kurve ist die von uns gemessene wahrscheinlichste Ionisationskurve der einzelnen Polonium-α-Teilchen in Luft.

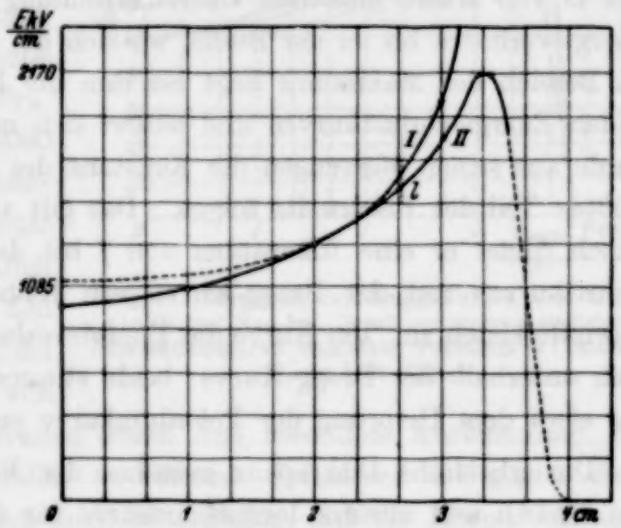


Fig. 9. Vergleich der Kurve der Energieänderung mit der Ionisationskurve.

Um den Vergleich der Kurven der Energieänderung I und II mit der Ionisationskurve durchführen zu können, müssen die Ordinaten, die zu einem selben Abszissenwert auf beiden Kurven gehören, angeglichen werden. Werden die Ordinaten für $x = 2$ zur Deckung gebracht, dann stimmen die Kurve II und die Ionisationskurve nach kleinen Geschwindigkeiten zu praktisch überein, während sich nach großen Geschwindigkeiten zu eine erhebliche Abweichung zeigt. Das würde bedeuten, daß die am Anfang dieses Paragraphen gemachte Voraussetzung der Konstanz des Faktors f

[1]) G. Mano, Ann. de phys. (11) **1**, 407, 1934. — [2]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930. — [3]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **81**, 363, 1933.

für die gesamte Reichweite nicht erfüllt ist, d. h. der Energieanteil der zur Ionisation verwendet wird, ist eine Funktion von x.

Diese Tatsache steht in Widerspruch zu den Befunden von Naidu[1]), der die Bragg-Kurven von Polonium-α-Strahlen in Luft und in den seltenen Gasen bestimmt hat. Es ist bekannt, daß die Bragg-Kurve und die Ionisationskurve des einzelnen Teilchens für die ersten Zentimeter der Reichweite nahe übereinstimmen sollten, wenn auch für das Ende der Reichweite vermöge der Reichweitestreuung keine Übereinstimmung zu erwarten ist. Naidu findet bei seinem Vergleich der Bragg-Kurve mit den Kurven I und II von Mano praktisch Übereinstimmung dieser Kurve mit der des Energieverlustes bis zu der Stelle, wo sich die Kurven I und II trennen. Im Bereich des Maximums liegt bei ihm die Bragg-Kurve zwischen den beiden Energieverlustkurven und nähert sich mehr der Kurve II. Damit würde aus seinen Messungen die Konstanz des Faktors f für den weitaus größten Teil der Reichweite folgen. Das gilt auch für die seltenen Gase, jedoch findet er eine Inkonstanz von f bei dem Vergleich der Energieverlustkurven mit der Bragg-Kurve von Radium C′ nach höheren Geschwindigkeiten zu. Die Kurve des Energieverlustes liegt für den Ursprung auch unterhalb der Bragg-Kurve; beide stimmen überein von $x = 3$ an, was etwa dem Ursprung der Poloniumkurve entspricht.

Die erhebliche Diskrepanz zwischen der Bragg-Kurve von Polonium von Naidu und unserer Ionisationskurve für den ersten Teil der Reichweite, ist nach allem vorher Gesagten kaum zu erwarten. Die Kurve von Naidu ist allerdings die einzige von allen bisher in der Literatur vorliegenden Bragg-Kurven, die beim Vergleich mit der hier benutzten Energieverlustkurve mit dieser übereinstimmt. Der Ursprung aller dieser Kurven liegt, wenn man, wie es auch hier geschehen ist, die Ionisation in Prozenten der Maximalionisation aufträgt, über dem Ursprung der Energieverlustkurve.

Es scheint an dieser Stelle notwendig darauf hinzuweisen, daß sich die an sich am Reichweitenende vorliegenden Abweichungen durch die in der Literatur allgemein übliche nicht glückliche Darstellung des Ionisationsverlaufs in Prozenten der Maximalionisation am Anfang der Reichweite zeigen. Die wirklichen Verhältnisse werden besser wiedergegeben, wenn man den Ursprung festlegt. Hier müßten dann alle Kurven nahezu übereinstimmen und die Abweichungen werden dort sichtbar, wo sie wirklich liegen, nämlich am Reichweitenende. Zur besseren Übersicht der Ver-

[1]) R. Naidu, Ann. de phys. (11) **1**, 72, 1934.

hältnisse ist in Fig. 10 ein Vergleich der Bragg-Kurven von I. Curie[1]) (I) und Naidu (II) mit der in der Arbeit gemessenen wahrscheinlichsten Ionisationskurve durchgeführt. Der Ursprung der Kurven wurde an die Stelle 0,5 gelegt (in der bisherigen Darstellung 50%).

Die für die Messung von „normalen Bragg-Kurven" zu beachtenden Umstände sind von I. Curie in der zitierten Arbeit eingehend diskutiert worden. Die Ausblendung spielt naturgemäß eine große Rolle, zumal mit starken Präparaten gearbeitet wird (4000 bis 5000 elst. Einh.). Ihr großer Einfluß zeigt sich bei der jetzt gewählten Darstellung deutlich in der Differenz zwischen den beiden Bragg-Kurven. Naidu kompensiert den Ausfall von Teilchen durch Vielfachstreuung durch eine besondere Ausblendung, die gestattet, das Bündel parallel zu halten. Prinzipiell ist gegen diese Methode nichts einzuwenden, doch ist auffällig, daß die Korrektion auch für große Geschwindigkeiten recht merklich ist.

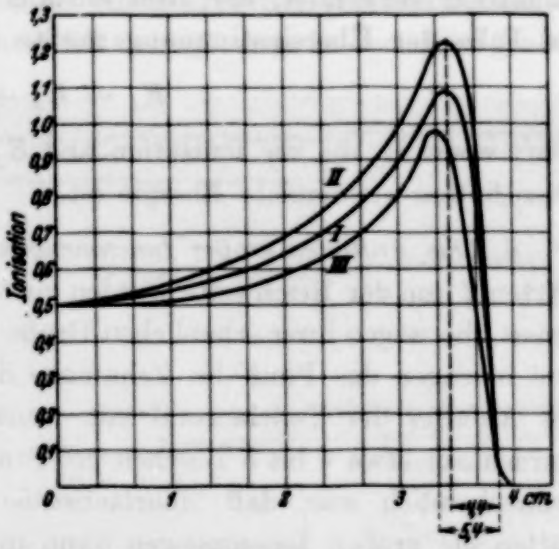


Fig. 10. Vergleich der Bragg-Kurven von I. Curie (I) und Naidu (II) mit der wahrscheinlichsten Ionisationskurve einzelner Polonium-α-Teilchen in Luft (III).

Ein Vergleich zwischen den wiedergegebenen Bragg-Kurven und unserer wahrscheinlichsten Ionisationskurve einzelner Teilchen erlaubt naturgemäß nicht zu entscheiden, ob der Anteil der Gesamtenergie der α-Teilchen der zur Ionisation verwendet wird, geschwindigkeitsabhängig ist oder nicht. Die von Naidu festgestellte gute Übereinstimmung zwischen der Energieverlustkurve und seiner Ionisationskurve des ausgeblendeten Bündels würde für die zweite Möglichkeit sprechen. Nach dem Befund dieser Arbeit sollte aber das erstere der Fall sein und diese Möglichkeit scheint wahrscheinlicher zu sein, denn die wahrscheinlichste Ionisationskurve einzelner Teilchen, die nur bedingt mit einer Bragg-Kurve vergleichbar ist, wurde mit einer Methode gewonnen, die alle bei der Bestimmung von Bragg-Kurven auftretenden Schwierigkeiten nicht kennt. Schwierig ist hier nur, wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Verstärkung von Druck und Feldstärke, deren Konstanz genau zu überwachen.

[1]) I. Curie, Ann. de phys. 3, 299, 1925.

Überhaupt scheint es, daß die geforderte Übereinstimmung zwischen der Kurve des Energieverlustes und der Ionisationskurve kaum erfüllt sein kann. In Luft werden nur 50% der Gesamtenergie der α-Teilchen zur Ionisation verwendet, der Rest entfällt auf Anregung und Dissoziation. Im Falle der Übereinstimmung müßte für jeden Punkt der Reichweite

$$E_J = E_A + E_D$$

sein; wenn E_J die zur Ionisation und E_A bzw. E_D die zur Anregung bzw. Dissoziation verwendete Energie ist.

6. Das Auftreten großer Ionenmengen am Ende der Reichweite. In den letzten 2 mm der Reichweite wurden zuweilen Elektrometerausschläge registriert, die wegen ihrer erheblichen Größe auffielen. Sie waren relativ selten und betrugen das Fünf- bis Zehnfache der normalen Ausschläge. Wegen des Abfalles der Teilchenzahl mit Annäherung an das Reichweitenende wurden nur etwa 4 bis 5 Teilchen pro Stunde registriert, so daß es sehr unwahrscheinlich war, daß Mehrfachstöße vorliegen konnten. Außerdem hätten die großen Ionenmengen dann in den bei kleineren Entfernungen vorher aufgenommenen Registrierungen auch vorhanden sein müssen, und zwar in erheblich größerer Anzahl. Sie traten aber erst von einer bestimmten größeren Entfernung an auf, und außerdem wäre ihre Größe durch zeitliches Zusammenfallen mehrerer Ionisationsereignisse nicht verständlich gewesen. In Fig. 11 ist ein Ausschnitt aus einer in der Entfernung 385 mm aufgenommenen Registrierung wiedergegeben. Aus dem eingezeichneten Koordinatensystem ist Größe und zeitliche Aufeinanderfolge der Elektrometerausschläge ersichtlich. Die weitaus größte Anzahl der Elektrometerausschläge liegt in einer Größenordnung: sie sind klein, entsprechend dem nur geringen Ionisierungsvermögen der α-Teilchen in diesem Reichweitenbereich, während der mit dem Pfeil bezeichnete Stoß herausfällt. Wurde die Verteilung der Teilchenzahl über die Ionenmengen in der üblichen Weise durchgeführt, um den wahrscheinlichen Ionisationswert für diese Entfernung zu berechnen, dann fielen die großen Stöße aus der Verteilungskurve naturgemäß vollkommen heraus, wie aus der letzten Verteilungskurve (385 mm) der Fig. 5 ersehen werden kann. Um zu prüfen, ob es sich tatsächlich um Teilchen mit sehr großem Ionisierungsvermögen handelte und nicht um einen durch einen unbekannten Einfluß vergrößerten Verseuchungseffekt, wurde, ohne die Versuchsbedingungen irgendwie zu ändern, die natürliche Verseuchung registriert. Das konnte leicht durch Umlegen der beschriebenen Blende erfolgen, denn dadurch konnten die α-Teilchen des Poloniumpräparats den Schutzringkondensator nicht mehr erreichen. Wie zu er-

warten, war Größe und Ausmaß des Verseuchungseffektes, im Vergleich zu dem am Beginn der Meßreihe, ungeändert. Die großen Ionenmengen traten erst wieder auf, wenn α-Teilchen eingeschossen wurden.

In einer näheren Untersuchung bei einem größeren Verstärkungsfaktor wurde versucht, das Reichweitenintervall auszugrenzen, in dem diese großen

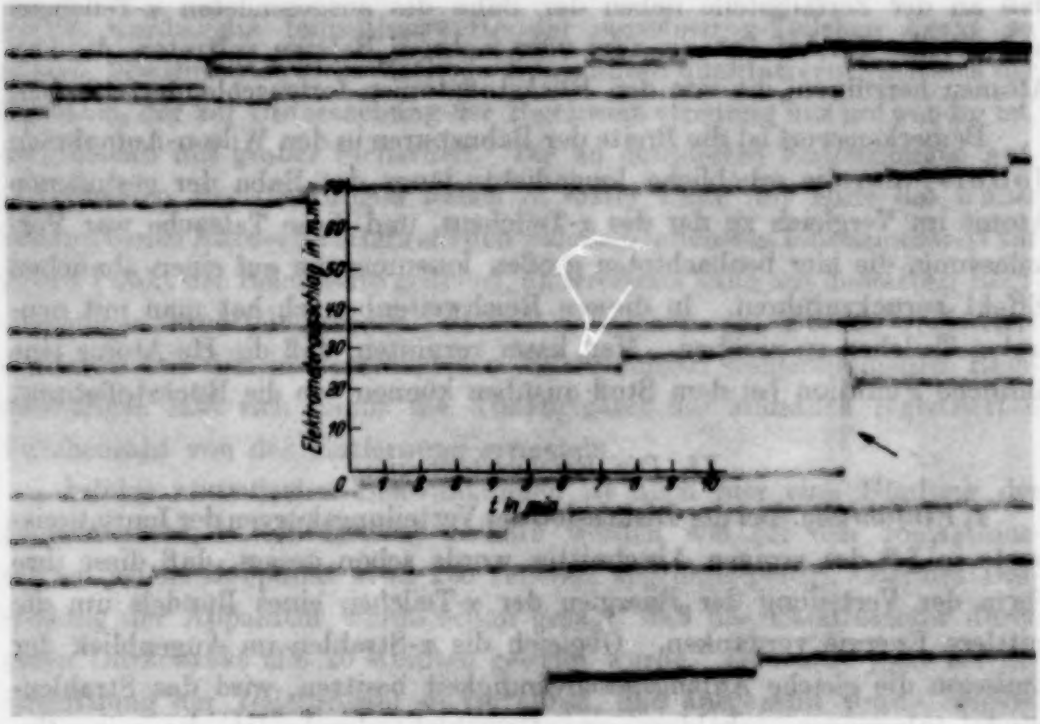


Fig. 11. Ausschnitt aus einer Registrierung.

Ionenmengen auftraten. In Fig. 12 ist die Verteilung der Häufigkeit dieser großen Ionenmengen über die letzten Millimeter der Reichweite wiedergegeben. Die Seltenheit des Effektes und die schwierigen Arbeitsbedingungen in diesem Reichweitenbereich gestatten leider eine exaktere und sicherere Ausgrenzung nicht. Auch die Größe der Stöße kann nicht genauer angegeben werden, als daß sie das Fünf- bis Zehnfache der normalerweise in diesem Reichweitenbereich erzeugten Ionenmenge betrug, da eine bessere Abgrenzung nach unten, wegen der nie auszuschaltenden Verseuchung, nicht möglich ist. Aus der schon oben erwähnten Verteilungskurve der Fig. 5 ist das ersichtlich. Man bekommt einen allmählichen Abfall nach großen

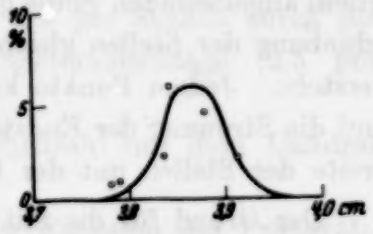


Fig. 12. Häufigkeit der großen Ionenmengen als Funktion der Reichweite.

Ionenmengen, der für kleinere Werte durch die Verseuchungsteilchen verursacht wird.

Man kann annehmen, daß die großen Ionenmengen einem ähnlichen Effekt ihre Entstehung verdanken, wie ihn Joliot[1]) an Rückstoßatomen in einer Wilson-Kammer niedrigen Druckes beobachtete. Joliot fand, daß an der Zerfallsstelle neben der Bahn des ausgesendeten α-Teilchens und der des Rückstoßatoms zwei oder mehrere Bahnen auftreten, die von Atomen herrühren, die von den Rückstoßatomen fortgeschleudert werden.

Bemerkenswert ist die Breite der Bahnspuren in den Wilson-Aufnahmen Joliots, also die erhebliche Ionendichte längs der Bahn der gestoßenen Atome im Vergleich zu der des α-Teilchens, und diese Tatsache war Veranlassung, die hier beobachteten großen Ionenmengen auf einen ähnlichen Effekt zurückzuführen. In diesem Reichweitenbereich hat man mit neutralen Teilchen zu rechnen. Man kann vermuten, daß die He-Atome eine ähnliche Funktion bei dem Stoß ausüben können wie die Rückstoßatome.

II. Die Reichweitestreuung.

1. Einführung. Bei der Diskussion der Verteilungskurven der Ionisationswerte in § 3 des vorigen Abschnittes wurde schon gesagt, daß diese ihre Form der Verteilung der Energien der α-Teilchen eines Bündels um die mittlere Energie verdanken. Obgleich die α-Strahlen im Augenblick der Emission die gleiche Anfangsgeschwindigkeit besitzen, wird das Strahlenbündel inhomogen, sobald es eine Gasschicht durchsetzt, die seine Geschwindigkeit merklich herabsetzt. Sehr deutlich kommt das auch bei der Messung der Reichweite zum Ausdruck. Es ergibt sich ein gewisser Streubereich der Endstellen. Man spricht von einer Reichweiteschwankung oder Längsstreuung. Doch kann der Begriff der Reichweitestreuung noch in einem allgemeineren Sinne gebraucht werden, indem man darunter die Verschiebung der Stellen gleicher Geschwindigkeit in einem α-Strahlenbündel versteht. Jedem Punkte kann eine Verteilungskurve zugeordnet werden, und die Streuung der Endstellen erscheint als Grenzfall, nämlich als Streubreite der Stellen mit der Geschwindigkeit Null.

Der Grund für die mit abnehmender Geschwindigkeit wachsende Inhomogenität des Strahlenbündels ist nach den Theorien von Flamm[2]) und Bohr (l. c.) die statistischen Schwankungen der Elektronendichte im absorbierenden Material. Daraus folgt, daß die Einzelreichweiten in normaler

---

[1]) F. Joliot, Journ. de phys. et le Radium (7) **5**, 219, 1934. — [2]) L. Flamm, Wien. Ber. **123** [2a], 1393, 1914.

Gaußscher Streuung um die wahrscheinlichste Reichweite verteilt sein müssen.

2. Methodik der Messungen. Die zur Messung des Ionisationsverlaufs längs der Bahn der einzelnen α-Teilchen aufgenommenen Registrierungen können benutzt werden, um die Reichweiteschwankungen der Polonium-α-Strahlen in Luft zu ermitteln. Da unsere Apparatur unter dem Gesichtspunkt entworfen wurde, die Ionisationswerte der einzelnen α-Teilchen exakt zu messen, gewährleistet diese Methode den exakten qualitativen Nachweis der Partikeln, der zur Untersuchung der Reichweitestreuung nur notwendig ist, naturgemäß mit großer Sicherheit. Die an definierten Entfernungen aufgenommenen Registrierungen haben in erster Linie mit Hilfe des früher beschriebenen Auswerteverfahrens den wahrscheinlichsten Ionisationswert für diesen Punkt der Reichweite geliefert, andererseits kann aus denselben Registrierungen ermittelt werden, wieviel α-Teilchen pro Stunde registriert werden. Aus den in verschiedenen Entfernungen aufgenommenen Registrierungen läßt sich damit die Abhängigkeit der stündlich registrierten Teilchenzahl von der Entfernung ermitteln.

Infolge statistischer Schwankungen ist auch hier eine Häufung der Einzelmessungen erforderlich; deshalb werden wie bei den Ionisationswerten jedem Meßpunkt etwa 200 Teilchen zugrunde gelegt. Bei der Darstellung der Apparatur wurde schon gesagt, daß das Elektrometer durch einen Uhrkontakt alle 20 Minuten geerdet wurde. Es wurde jetzt bei der Ermittlung der Teilchenzahl so verfahren, daß ausgezählt wurde, wieviel α-Strahlen in der Zeit registriert wurden (etwa 20 Minuten), die der Lichtzeiger jeweils brauchte, um über das Papier zu wandern. Aus je 12 bis 15 Teilauszählungen wurde durch Mittelbildung die pro Stunde registrierte Teilchenzahl ermittelt. Dabei sind an den erhaltenen Werten die folgenden Korrektionen anzubringen:

1. Von dem ermittelten Wert ist die Zahl der pro Stunde durch die natürliche Verseuchung verursachten Elektrometerausschläge (2,5 pro Stunde) zu subtrahieren.

2. Korrektion für die Änderung der Teilchenzahl mit dem Quadrat der Entfernung.

3. Korrektion für den zeitlichen Abfall der Emission des Präparats. Da die Halbwertszeit für Polonium 136,5 Tage beträgt und die hier verwendeten Werte in einer Registrierdauer von 30 Tagen aufgenommen werden, ist diese Korrektion naturgemäß gering.

4. Die Entfernungen wurden wie immer auf 15° C und 760 mm Hg umgerechnet.

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 1.

Entfernung Präparat—Mitte Auffänger in cm (15° C, 760 mm Hg)	Ausgezählte Teilchenzahl pro Stunde	Nach Subtraktion von 2,5 Verseuchungsteilchen pro Stunde	Nach Korrektion für Teilchenabnahme mit dem Quadrat der Entfernung	Nach Korrektion für Abfall der Präparatemission	
2,879	89	86,5	86,5	86,5	87
2,879	90	87,5	87,5	87,5	
3,131	76,5	74	87,5	87,5	88,6
3,131	78,5	76	89,7	89,7	
3,333	68	65,5	87,1	87,5	
3,433	60,4	57,9	82,2	83,0	
3,535	53	50,5	76,3	77,0	
3,545	49	46,5	70,0	71,3	
3,565	49	46,5	71,3	72,7	
3,585	44	41,5	64,3	65,3	
3,616	44	41,5	65,5	66,8	
3,646	41	38,5	61,6	63,1	
3,676	35,7	33,2	54,2	55,5	
3,696	32,3	29,8	49,2	50,6	
3,719	27,5	25	41,8	43,1	47,8
3,719	33	30,5	50,9	52,6	
3,737	22,2	19,7	33,4	34,7	32,2
3,737	19,5	17	28,7	29,7	
3,767	22	19,5	33,4	34,9	
3,808	15	12,5	21,8	23,2	
3,818	9,1	6,6	11,6	12,2	
3,838	6,3	3,8	6,8	7,3	
3,878	5,6	3,1	5,5	6	
3,949	3,1	0,63	1,2	1,5	

Trägt man die erhaltenen Werte als Funktion der Reichweite auf, dann erhält man die in Fig. 13 wiedergegebene Verteilungskurve der Reichweiten. An der Kurve fällt sofort die Unsymmetrie nach kurzen Reichweiten und die erhebliche Streubreite auf. Es ist gebräuchlich, unter der mittleren Streubreite das Intervall von 92 bis 8% der Anfangsteilchenzahl zu verstehen, während bei einer Verteilungskurve von der mathematisch strengen Form eines Gaußschen Fehlerintegrals (siehe § 3) die mittlere Streubreite 2a sich von 92,13 bis 7,87% erstrecken würde. Die mittlere Streubreite erstreckt sich hier von $3{,}48_3$ bis $3{,}85_7$ cm und ist damit 3,74 mm groß.

Aus der Kurve der Fig. 13, der Anzahl der α-Strahlen mit einer Reichweite $> x$, kann man durch graphische Differentiation die Kurve der Anzahl der Teilchen mit einer Länge zwischen $x + \mathrm{d}x$ und $x - \mathrm{d}x$ ermitteln. Sie stellt die Verteilungskurve der Einzelreichweiten um die wahrscheinlichste Reichweite dar. In Fig. 14 ist das Ergebnis der graphischen Differentiation dargestellt, die Teilchenzahl N ist bei einer erheblichen Streuung

unsymmetrisch um die wahrscheinlichste Reichweite verteilt. Bevor aus diesen Messungen Folgerungen gezogen werden können, ist es notwendig, die Fehlerquellen zu diskutieren; denn die Fehler sind alle in dem Sinne wirksam, daß sie eine Verbreiterung der Schwankungsbreite hervorrufen.

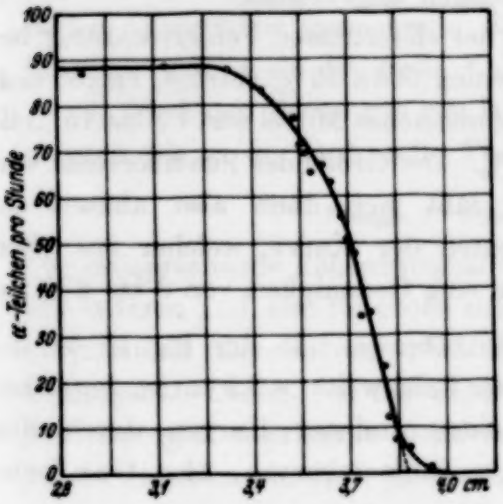


Fig. 13. Verteilung der Reichweiten mit einer Länge größer als 2,8 cm.

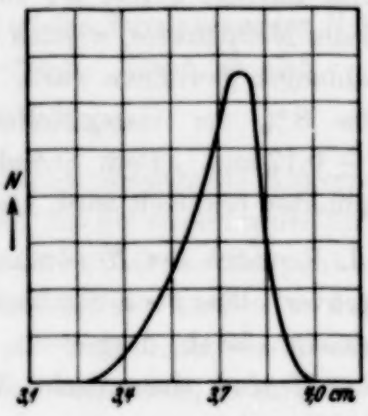


Fig. 14. Verteilung der Reichweiten einer Länge zwischen $x + dx$ und $x - dx$.

Fehlerdiskussion. Als Fehlermöglichkeiten kommen prinzipiell in Betracht:

1. Druck- und Temperaturschwankungen haben Reichweiteschwankungen zur Folge. Bei der Besprechung der Versuchsapparatur wurde bereits gesagt, daß die exponentielle Abhängigkeit der Verstärkung vom Druck die Dichtekonstanz für Wochen notwendig machte. Nachdem der Druck bei beginnender Meßreihe eingestellt war, änderte er sich nach einer gewissen Ausgleichszeit, während der nun folgenden Meßzeit nicht meßbar (Meßgenauigkeit des Druckes $^1/_{10}$ mm), wenn man von Temperaturschwankungen, die auf $^1/_{10}$ Grad genau in der Versuchsanordnung selbst gemessen wurden, absieht.

2. Fehler, durch Nichtpunktförmigkeit des Präparats und durch ungünstige Ausblendebedingungen sind ebenfalls weitgehend vermieden. Die Ausblendung wurde schon früher eingehend besprochen. Das Präparat hat eine kreisförmige Oberfläche von 3 mm²; bei einer Entfernung von 300 mm kann der größtmögliche Wegunterschied zweier α-Teilchen, welche die Einschußöffnung von 1,5 mm Durchmesser passiert haben, höchstens 0,01 mm sein, wie man leicht aus der Geometrie der Anordnung errechnet.

3. Die Genauigkeit der Auszählungen ist am meisten durch statistische Schwankungen beeinträchtigt. Je mehr Ausschläge für die Gewinnung

eines Meßpunktes verwendet werden, desto kleiner ist sein Fehler. Da die Gesamtteilchenzahl wegen des relativ geringen Auflösungsvermögens des Duantenelektrometers nicht größer als durchschnittlich 200 gemacht werden kann, wenn man sehr große Registrierdauern vermeiden will, wurde die beschriebene Methode der Teilauszählungen angewendet.

Während der nach den Methoden der elementaren Fehlerrechnung bestimmte mittlere Fehler der Einzelmessung etwa 15% beträgt, ergibt sich der jedes Meßpunktes, welcher als arithmetisches Mittel aus 12 bis 15 Teilauszählungen gewonnen wurde, zu 4,5%. Die Größe des Streubereichs von 92 bis 8% der Gesamtteilchenzahl läßt sich dann also ablesen zu $3{,}74 \pm 0{,}17$ mm. Dem Streukoeffizienten der Kurve, welcher aus allen Meßpunkten ermittelt wird, käme dann eine Genauigkeit von 3 bis 4% zu.

3. Vergleich der Ergebnisse mit der Theorie. In der Fig. 15 ist die Längenverteilung der α-Strahlen mit einer Reichweite $> 3{,}1$ cm im doppelten Abszissenmaßstab dargestellt; die beiden anderen Kurven durch den Punkt M sind theoretische Wahrscheinlichkeitskurven, also Gaußsche Fehlerintegrale:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^2} \mathrm{d}\, x.$$

Dabei bedeutet in der Formel x die Abweichung von der wahrscheinlichsten Reichweite R_0; die Konstante a hat die anschauliche Bedeutung einer statistisch mittleren Abweichung. Die Zahlenwerte der theoretischen Kurven sind Funktionstafeln entnommen.

Im Punkte M ist die Zahl der Teilchen auf die Hälfte herabgesunken. Im Falle einer Gaußschen Verteilung der Einzelreichweiten wäre die diesem Punkte entsprechende Reichweite $R_0 = 3{,}73_1$ cm die wahrscheinlichste Reichweite, da die obere und die untere Hälfte des Gaußschen Fehlerintegrals spiegelbildlich symmetrisch zum Mittelpunkt ist.

Die beiden durch M gezogenen Kurven sind vom Typ $\Phi(x)$.

1. Die Bohrsche Theorie fordert für die Polonium-α-Teilchen in Luft einen Streukoeffizienten

$$\varrho = 1{,}23 \cdot 10^{-2},$$

wobei ϱ definiert ist durch

$$\varrho = \frac{a}{R_0},$$

wobei a die mittlere Abweichung vom wahrscheinlichsten Wert und R_0 die wahrscheinlichste Reichweite ist. Für den genannten Wert von ϱ nach

Bohr und dem hier, allerdings unter der Voraussetzung der Gaußschen Verteilung der Reichweiten, ermittelten Wert von $R_0 = 3{,}73_1$ cm wird

$$a = 0{,}045_9 \text{ cm}.$$

Das diesem Wert entsprechende Fehlerintegral ist die durch M gehende steilere, schwächer gezeichnete Kurve. Offenbar ist die experimentelle Streuung größer als die steile Kurve erwarten läßt.

2. Nach den Messungen von Briggs[1]) ist der Streuparameter P doppelt so groß wie es die Bohrsche Theorie verlangt. Dann ist also

$$a_{\text{Briggs}} = a_{\text{Bohr}} \sqrt{2} = 0{,}064_9 \text{ cm}.$$

Das entsprechende Fehlerintegral ist die stärker gezeichnete Kurve, die für den unteren Teil, also für große Reichweiten, mit der experimentellen Kurve vollkommen übereinstimmt, während der obere Teil die Meßpunkte nicht wiedergibt. Dieser Teil der experimentellen Kurve ist offenbar durch ein Fehlerintegral überhaupt nicht darstellbar. Sieht man von diesem Rest kurzer Strahlen ab, die 7% der Gesamtzahl ausmachen, so sind die Reichweiten in der zu erwartenden Weise um die wahrscheinlichste Reichweite verteilt, und zwar ist der dieser Verteilung entsprechende Koeffizient

$$\varrho = 1{,}74 \cdot 10^{-2},$$

während die Bohrsche Theorie den schon erwähnten Wert

$$\varrho = 1{,}23 \cdot 10^{-2}$$

liefert.

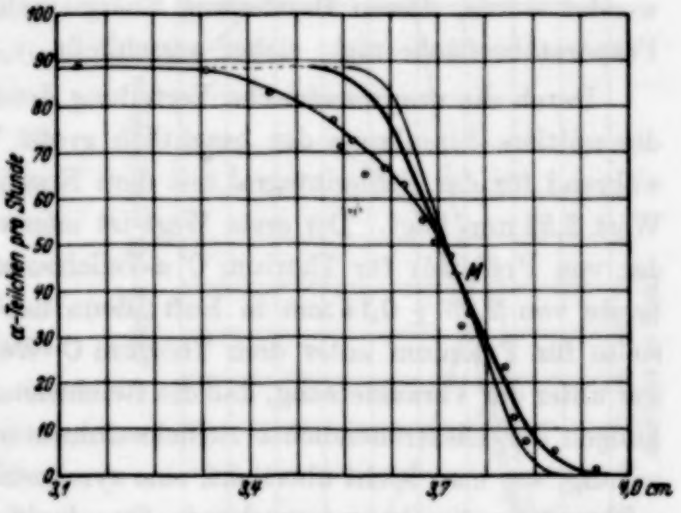


Fig. 15. Vergleich der Meßpunkte mit theoretischen Wahrscheinlichkeitskurven.

Die Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment ist damit zweifacher Art. Die Streuung wird erheblich größer gefunden, und zwar ist der gefundene Wert, in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Briggs an Glimmer, das $\sqrt{2}$fache des theoretischen Streukoeffizienten. Das entsprechende Gaußsche Fehlerintegral stimmt allerdings nur für den letzten Teil der Reichweite mit den Meßpunkten überein; die Verteilung ist unsymmetrisch. Für den Teil der Reichweite von 3,27 cm bis $R_0 = 3{,}73_1$

[1]) G. H. Briggs, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 313, 1927.

läßt sich offenbar eine Approximation durch ein Gaußsches Fehlerintegral, wenn auch mit größerem a, überhaupt nicht durchführen, wie man nach dem Befund von Preißler[1]) an Thorium C' α-Strahlen in Luft vermuten möchte. Abweichungen der experimentellen Ergebnisse in der Größe der Streuung und der Unsymmetrie der Verteilung sind auch von allen früheren Autoren gefunden worden.

Für Polonium-α-Strahlen in Luft verteilen sich nach I. Curie[2]) die Reichweiten nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz, dessen Koeffizient

$$\varrho = 1{,}65 \cdot 10^{-2}$$

ist, um den wahrscheinlichsten Wert. Außerdem stellt sie einen Rest kurzer Strahlen fest, welcher $^1/_8$ bzw. 10% der totalen Anzahl ausmacht und der auf solche Teilchen zurückgeführt werden soll, die während der Expansion der Wilson-Kammer durch Beschlagen der Präparatoberfläche stärker abgebremst werden. Nach unserem Befund sollte das aber nur für einen Teil der Strahlen zutreffen, denn auch hier wurde festgestellt, daß 7% aller Strahlen kürzere Reichweiten haben. Doch ist zu bemerken, daß auch hier keine idealen Präparatbedingungen vorlagen, da ein Streichpräparat verwendet wurde, dessen Herstellung Energieverluste von α-Teilchen an der Präparatoberfläche nicht sicher ausschließt.

Durch die unsymmetrische Verteilung der Reichweiten ergibt sich für die mittlere Streubreite der beachtlich große Wert von $3{,}74 \pm 0{,}17$ mm, während für das Fehlerintegral mit dem Koeffizienten $\varrho = 1{,}74 \cdot 10^{-2}$ der Wert 2,52 mm folgt. Der erste Wert ist unerwartet hoch im Vergleich zu der von Preißler für Thorium C' α-Teilchen ermittelten mittleren Streubreite von $2{,}95 \pm 0{,}14$ mm in Luft; denn der Absolutwert der Streuung sollte für Polonium unter dem Thorium C'-Wert liegen. Das gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die Reichweiteschwankungen auf Schwankungen der Elektronendichte zurückzuführen sind, daraus folgt aber notwendig, wie man leicht übersieht, eine symmetrische Verteilung der Einzelreichweiten; die ihr entsprechende Streubreite von 2,52 mm hat den zu erwartenden Wert. Da jedoch die gefundene Unsymmetrie reell zu sein scheint, genügen augenscheinlich die Schwankungen der Elektronendichte nicht zur Erklärung der Reichweitedifferenzen.

Die erhebliche Streubreite und die sie bedingende unsymmetrische Verteilung der Einzelreichweiten werden verständlich, wenn ein zweiter Umstand, der zur Vergrößerung der Streuung beiträgt, berücksichtigt wird.

---

[1]) P. Preißler, ZS. f. Phys. **53**, 857, 1929. — [2]) I. Curie, Ann. de phys. **3**, 299, 1925.

Darauf hat Preißler hingewiesen, der in der erwähnten Arbeit zeigt, daß die Differenz zwischen den von der Theorie geforderten und den experimentellen Werten auf die Nichtberücksichtigung der Eigengeschwindigkeit der Elektronen zurückzuführen ist; denn auch die Berücksichtigung der Umladungen, die als weitere Streuquelle in Betracht kommen, da sie statistischen Schwankungen unterworfen sind, sollte eine Korrektion der Theorie um 10 bis 15% nicht überschreiten[1]).

Bohr rechnet mit ruhenden Elektronen, bzw. er macht die Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit v_{El} der Elektronen gegen die Geschwindigkeit v_α des α-Teilchens zu vernachlässigen ist. Das gilt aber nur für Wasserstoff und Helium, in allen anderen Atomen kommen Geschwindigkeiten vor, die im Bereich der α-Strahlgeschwindigkeiten liegen. Preißler zeigt, nach Einführung weitgehender Vereinfachungen, daß für $v_{El} < v_\alpha$ an bewegte Elektronen mehr Energie übertragen wird, als an ruhende. Die maximale Energieübertragung findet im Falle $v_{El} = v_\alpha$ statt, während sie für $v_{El} > v_\alpha$ wieder kleiner wird.

Die Ansicht Preißlers, daß die Elektronengeschwindigkeiten zu berücksichtigen sind, erhält eine Stütze durch den zuerst von Gerthsen[2]) gegebenen Hinweis, daß die nach den klassischen Stoßgesetzen vom α-Teilchen beim Stoß auf ein Elektron übertragene Energie nicht immer ausreicht, um die beobachtete Strahlungsanregung zu verstehen. Diese Schwierigkeit wird behoben, wenn man die Eigengeschwindigkeit der Elektronen im Atom berücksichtigt. Der beim zentralen Stoß von dem bewegten Elektron gegenüber dem ruhenden Elektron übernommene Mehrbetrag reicht aus, um die Anregung höherer Niveaus zu ermöglichen.

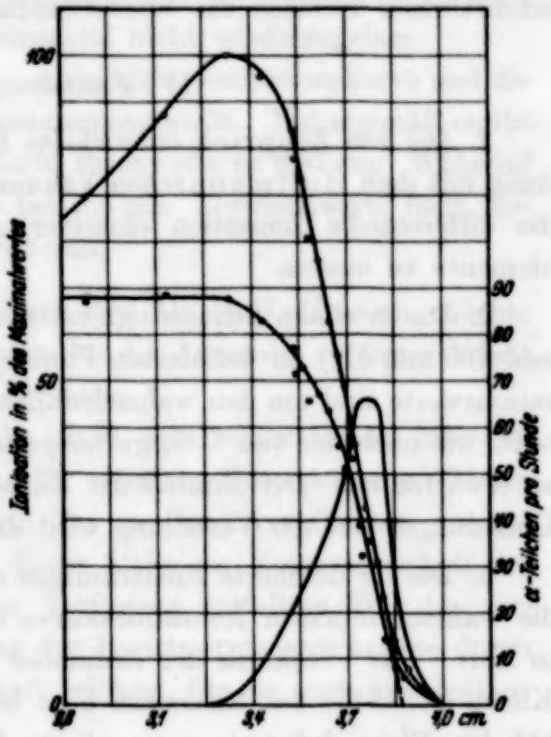


Fig. 16. Vergleich der Reichweitenverteilungskurven mit der Ionisationskurve.

[1]) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 123, 1935. — [2]) C. Gerthsen, ZS. f. Phys. **36**, 540, 1926.

III. Vergleich der Verteilungskurven der Reichweiten mit der Ionisationskurve.

Da, wie schon erwähnt wurde, die Kurve der Verteilung der Reichweiten und die wahrscheinlichste Ionisationskurve der einzelnen α-Teilchen nicht nur mit derselben Apparatur unter denselben Versuchsbedingungen gewonnen wurden, sondern aus denselben Registrierungen, erscheint ein Vergleich besonders interessant. In Fig. 16 ist neben der Ionisationskurve und der Verteilungskurve der Reichweiten mit einer Länge größer als 2,8 cm die durch graphische Differentiation gewonnene erste Ableitung der letzteren dargestellt. Durch Schnitt der Verlängerung des geradlinigen Abfalls der Ionisationskurve und der Kurve der Teilchenabnahme mit der Abszisse erhält man in beiden Fällen die extrapolierte Reichweite von 3,87 cm bei 15° C und 760 mm Hg. Während das Ionisationsmaximum bei 5,4 mm liegt, beginnt der Teilchenabfall bei 6,0 mm Restreichweite, und zwar sind aus einem Bündel von α-Strahlen schon etwa 1 % herausgefallen, ehe die durchschnittlichen Teilchen das Ionisationsmaximum erreichen.

IV. Zusammenfassung.

1. Die von Zipprich entwickelte Proportionalverstärkung in Verbindung mit dem Hoffmannschen Vakuumduantenelektrometer gestattet es, die differentielle Ionisation einzelner α-Teilchen über sehr kleine Wegelemente zu messen.

2. Die in einem Schutzringkondensator von 0,3 mm Luftäquiv. (15° C und 760 mm Hg) an definierten Punkten der Reichweite erhaltenen Ionisationswerte sind um den wahrscheinlichsten Ionisationswert gaußisch verteilt, wie nach der von Briggs festgestellten Verteilung der Energiewerte zu erwarten ist. Der Einfluß der Einzel- und Vielfachstreuung sowie der Umladungen auf die Verteilung wird diskutiert.

3. Die für definierte Entfernungen ermittelten Ionisationswerte liefern die wahrscheinlichste Ionisationskurve der einzelnen Polonium-α-Teilchen in Luft. Das Verhältnis der Ordinaten vom Ursprung und Maximum der Kurve ist 0,515; das Maximum liegt bei 5,4 mm Restreichweite. Die in üblicher Weise definierte extrapolierte Reichweite ergibt sich zu 3,87 cm.

4. Beim Vergleich der Ionisationskurve mit der halbtheoretischen Kurve der Energieänderung von Mano-Bethe-Bloch ergibt sich gute Übereinstimmung für die zweite Hälfte der Reichweite, während für den Ursprung die Ionisationskurve über der Kurve der Energieänderung liegt. Das würde bedeuten, daß der zur Ionisation verwendete Energiebetrag eine Funktion der Geschwindigkeit ist.

5. Im letzten Teil der Reichweite wurden große Ionenmengen gemessen, die relativ selten waren und das Fünf- bis Zehnfache der normal in diesem Reichweitenbereich erzeugten Ionenmengen betrugen. Die Verteilung ihrer Häufigkeit über ein enges Reichweitenbereich wurde bestimmt. Man kann annehmen, daß sie ihre Entstehung einem Stoßprozeß der in diesem Bereich vorwiegend neutralen Teilchen mit den Gasatomen verdanken, wie ihn Joliot an Rückstoßatomen in der Wilson-Kammer beobachtete.

6. Aus den zur Bestimmung der wahrscheinlichsten Ionisation an verschiedenen Entfernungen aufgenommenen Registrierungen kann gleichzeitig die Verteilung der Teilchenzahlen über die Reichweite (Reichweitestreuung) ermittelt werden. Die mittlere Streubreite wurde zu $3{,}74 \pm 0{,}17$ mm bestimmt, also wesentlich größer als die Theorie erwarten läßt. Außerdem ergibt sich eine unsymmetrische Verteilung der Einzelreichweiten um die wahrscheinlichste Reichweite; die Verteilungskurve der Reichweiten ist auch durch ein zusammengesetztes Fehlerintegral nicht wiederzugeben.

7. Endlich wurden noch die wahrscheinlichste Ionisationskurve und die Verteilungskurven der Reichweiten zusammengestellt. Naturgemäß ergibt sich aus beiden Kurven die extrapolierte Reichweite zu 3,87 cm. Während das Maximum der Ionisationskurve bei 5,4 mm Restreichweite liegt, beginnt der Teilchenabfall schon bei 6,0 mm.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann, möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die stete Teilnahme an ihrem Fortgang.

Herrn Prof. Dr. A. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse und Herrn Privatdozent Dr. H. Pose für vielfache Unterstützung. Herrn Dr. B. Zipprich bin ich für Rat und Tat zu Dank verpflichtet.

Bestens zu danken ist auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für den zur Verfügung gestellten Teil der verwendeten Apparate. Die Beschaffung des Registrierpapieres konnte durch eine Spende der Helmholtz-Gesellschaft erfolgen, für die auch hier bestens gedankt sei.

Über Diffusion der Gase ineinander unter hohem Druck.

Von **B. Kries** und **N. Zeljakoff** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Januar 1935.)

Es wird für den Fall der Diffusion unter Druck eine Formel abgeleitet, welche die dabei entstehende Konzentration berechnen läßt.

Der Verlauf der Diffusion der Gase ineinander unter hohem Druck ist so gut wie gar nicht erforscht. Die theoretische Beleuchtung dieser Frage fehlt in der Literatur.

Die vorliegende Mitteilung ist nur als Versuch einer theoretischen Lösung dieser Aufgabe anzusehen.

Aus der Fickschen Gleichung

$$\mathrm{d}n = -D \cdot \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}y} \cdot S \cdot \mathrm{d}t$$

wird eine Formel abgeleitet, die die jeweilige Konzentration anzugeben imstande ist.

Die Abteilungen 1 und 2 (Fig. 1) enthalten zwei verschiedene Gase, wovon das schwerere Gas unten lagert. Wir wollen die veränderliche Differenz der Dichten zwischen den Ebenen 0 und y durch ν und ihre Änderung mit $\mathrm{d}\nu$ bezeichnen. Teilen wir den Raum 2 in n gleiche kleine Räume von der Höhe $y/n = \lambda$[1]) ein und ermitteln den Gradienten der Dichte für jeden winzigen Raum, so erhalten wir als mittleren Wert des Gradienten der Dichte im Raume 2 den folgenden Ausdruck:

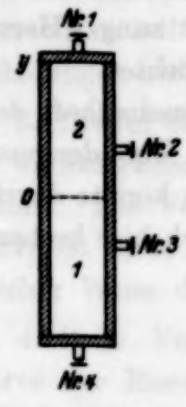


Fig. 1. Schematische Darstellung des benutzten Zylinders.

$$\text{grad } \nu = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\nu}{k \cdot y/n} = \frac{\nu}{y} \sum_{k=1}^{k=n} \frac{1}{k}$$

$$= \frac{\nu}{y}\left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \cdots + \frac{1}{n}\right).$$

Da λ ungefähr 10^{-5} cm beträgt, so hat n den Wert 10^5 pro cm. Die Summe der harmonischen Reihe übersteigt nicht 12, falls y 50 cm lang ist, und sinkt bei $y = 1$ cm bis zu 10 herab. Somit ist grad $\nu = 12\,\nu/y$ zu setzen.

[1]) λ ist die mittlere Länge des freien Weges der Moleküle.

Der Quotient $\mathrm{d}n/V = \mathrm{d}n/yS$ gibt den mittleren Zuwachs der Dichte im Raume 2 an. Verdoppelt man diesen Betrag, so erhält man die Änderung der Dichtedifferenz und zwar

$$\mathrm{d}\,\nu = -\frac{2 \cdot 12 \cdot D_{12}\,\nu \cdot \mathrm{d}\,t}{y^2}.$$

Der Abhängigkeit der Größen ν, y, t voneinander wird Rechnung getragen, indem man noch folgende Transformationen vornimmt. Dividiert man beide Seiten der letzten Gleichung durch y/u (u = mittlere quadratische Geschwindigkeit der Moleküle) und setzt hierbei y/u gleich $\mathrm{d}\,t$ für die linke Seite und vermöge der weiter unten zu besprechenden Beziehung

$$D_{11} = \frac{\lambda\, u}{2}$$

$y\lambda/2D_{11}$ ebenfalls gleich y/u für die rechte Seite, so erhält man folgendes:

$$\frac{\mathrm{d}\,\nu}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{48\,\nu\, D_{12} D_{11}\,\mathrm{d}\,t}{y^3\,\lambda}. \tag{1}$$

Nun wollen wir die funktionelle Verbindung zwischen ν und t berücksichtigen, indem wir den Quotienten $\mathrm{d}\,t/y\lambda$ untersuchen.

$\mathrm{d}\,\nu_0$ entspricht dem Drucke $p_0 = 76$ cm Hg, dagegen $\mathrm{d}\,\nu$ dem Drucke $p > p_0$. Da $\nu = p\nu_0$, so ist $\mathrm{d}\,\nu = p\,\mathrm{d}\,\nu_0$ im Zeitelement $\mathrm{d}\,t = y/u$, falls die anderen Bedingungen unverändert bleiben. Daraus folgt, daß $\mathrm{d}\,\nu_0$ dem Zeitelement $\mathrm{d}\,t_1 = y/up$ entspricht, falls der Druck p ist. Andererseits kann $y\lambda$ durch $y\lambda_0/p$ dargestellt werden. Nach diesen Betrachtungen ist leicht ersichtlich, daß $\mathrm{d}\,t/y\lambda$ in der Gleichung (1) vom Drucke unabhängig ist und dem Quotienten $1/u\lambda_0$ gleichgesetzt werden kann. Wir erhalten dann statt (1) folgende Gleichung:

$$\frac{\mathrm{d}\,\nu}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{48\, D'_{12} D'_{11}\,\nu}{y^2\, u\, \lambda_0}\,^{1}).$$

Diese Gleichung kann man ohne weiteres wie folgt umschreiben:

$$\frac{\mathrm{d}\,\bar{c}}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{48\, D'_{12} D'_{11}\,\bar{c}}{y^2\, u\, \lambda_0},$$

[1]) D'_{12} und D'_{11} entsprechen dem Drucke $p > p_0$.

wo $\bar{c}$ die veränderliche mittlere Differenz der Konzentrationen zwischen den Ebenen 0 und y und $\mathrm{d}\bar{c}$ die Änderung dieser Differenz ist. Trennt man die Variablen und führt die Integration aus, so erhält man:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{48\, D'_{12}\, D'_{11}\, \tau}{y^2\, u\, \lambda_0}. \tag{2}$$

Da annähernd $D : D' = p : p_0$, so kann man (2) folgendermaßen umschreiben:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{48\, D_{12}\, D_{11}\, p_0^2\, \tau}{y^2\, p^2\, u\, \lambda_0}. \tag{3}$$

Die oben angeführte Formel $D_{11} = \lambda u/2$ läßt sich auf eine einfache Weise begründen und stimmt besser überein mit den von Chapman[1]), Enskog[1]), Maxwell[2]), Lord Kelvin[3]) gefundenen Werten für D_{11} als die Formel: $D_{11} = \lambda u/3$, die der Meyerschen Theorie entstammt. Vergleicht man die Meyersche Formel für D mit dem Ausdruck für den Koeffizienten der inneren Reibung $k = \lambda u \varrho/3$, so erhält man folgende Beziehung:

$$D = \frac{k}{\varrho},$$

welche von den analogen Beziehungen der englischen Forscher abweicht. Nach Chapman und Enskog ist D gleich $1{,}2\, k/\varrho$. Aus der Maxwellschen Theorie folgt die Beziehung:

$$D = 1{,}504\, \frac{k}{\varrho}.$$

Es ist bekannt, daß Einstein[4]) die Diffusion mit der Brownschen Bewegung in Verbindung brachte und folgende Formel zur Berechnung der Länge des zurückgelegten Weges eines Moleküls ableitete:

$$y^2 = 2\, Dt.$$

Ziehen wir in Betracht, daß die Länge des Weges y eine arithmetische Summe aller Abschnitte der gekrümmten Bahn ist, so können wir y durch

---

[1]) J. H. Jeans, The dynamical Theory of Gases, 1921, S. 322; Phil. Trans. (A) **217**, 172, 1917. — [2]) A. Maxwell, Collected Works, II; Phil. Trans. 1879, II, S. 681. — [3]) J. H. Jeans, The dynam. Theory of Gases, S. 321; Baltimore Lectures, S. 295. — [4]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 371, 1906.

λ ersetzen und für t die entsprechende Zeitdauer annehmen. Wir bekommen dann: $\lambda^2 = 2\,Dt$, woraus

$$D = \frac{\lambda^2}{2t} = \frac{\lambda u}{2}$$

folgt. Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem für k, so erhält man die Maxwellsche Beziehung:

$$D = 1{,}5 \cdot \frac{k}{\varrho}.$$

Mit der Zeit wird die Grenze zwischen den Gasen verschwommen. Wir haben es gleichzeitig mit einer Verminderung der Konzentration an der 0-Ebene und einigermaßen mit einer Verkürzung der Strecke y zu tun. Der Einfachheit halber wollen wir bei Berechnung von c_2 von der Abnahme der Konzentration an der 0-Ebene absehen und die Länge y mit Rücksicht darauf entsprechend berechnen. Da nach 24 Stunden sich a[1]) $= 6\,\%$ des schweren Gases (beim Druck $p = 50$ Atm.) im Raume 2 sowohl an Hand der obigen Formel (3), als auch experimentell auf chemischem Wege ergibt, so können wir die veränderliche Länge y durch

$$y_0 - a \cdot y_0 T = y_0 - 0{,}06\, y_0 T = y_0 \cdot (1 - 0{,}06\, T)$$

ersetzen. T ist die Zahl der verflossenen Tage. Die Formel (3) kann wie folgt vereinfacht werden:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \ln \frac{100 - 0}{100 - c} = \ln \frac{100}{100 - c} = \frac{48\, D_{12} D_{11} p_0^2 \tau}{y_0^2 \cdot p^2 u \lambda_0 (1 - a \cdot T)^2},$$

wo c die zu ermittelnde Konzentration in der Mitte des Raumes 2 ist.

Die Versuchsanordnung bestand aus einem 160 cm hohen Zylinder. Je ein Hahn war am oberen und am unteren Ende des Zylinders angebracht. An der Seitenwand befanden sich noch zwei Hähne. Die Hähne teilten den Zylinder in drei gleiche Teile. Das Auffüllen des Zylinders mit Luft und CO_2 ging auf folgende Weise vor sich: Zuerst wurde der Zylinder mit Luft bis 25 Atm. gefüllt. Darauf ließ man durch den gleichen Hahn CO_2 hineindringen und der Druck stieg bis auf 50 Atm. Hierbei konnte man feststellen, daß die Luft zurückwich und einen Raum für CO_2 frei machte, ohne sich mit ihr zu vermischen.

Die Versuche sind vorerst noch ziemlich unvollkommen. Jedoch lassen die bereits erhaltenen Resultate eine gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte erkennen.

---

[1]) a ist eine Funktion des Druckes und kann mittels der Formel (3) berechnet werden.

Tabelle. Der obere Hahn Nr. 1 ($y = 80 \times 2$).

1 Nr.	2 Die Dauer der Diffusion (CO_2 in Luft)	3 Beobachtet	4 Berechnet
1	24 Stunden	0	½ %
2	48 „	1,1 %	1,3 %
3	72 „	3 %	2,3 %
4	120 „	10 %	5 %

Der Hahn Nr. 2 ($y = 27 \times 2$).

1 Nr.	2 Die Dauer der Diffusion (CO_2 in Luft)	3 Beobachtet	4 Berechnet
1	24 Stunden	6,6 %	5 %
2	48 „	15 %	12 %
3	72 „	22 %	19 %
4	120 „	31 %	36 %

Die Zahlen in der Spalte 3 stellte uns der wissenschaftliche Mitarbeiter des Instituts, Teljegin, zur Verfügung. Wir sprechen ihm dafür unseren wärmsten Dank aus.

Leningrad, Staatliches Institut für Hochdruck.

Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlung.

Von **W. Kossel, V. Loeck** und **H. Voges** in Danzig.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1934.)

1. Wird in einem Kristall die Eigenstrahlung eines Gitterbestandteiles erregt, so muß er sie in den von den Braggschen Winkeln bestimmten Richtungen mit bevorzugter Intensität aussenden[1]). Da es auf die Art der Erregung nicht ankommt, muß sowohl eine Einkristall-Antikathode wie ein Spektrometerkristall diese Erscheinung zeigen. Vielleicht[2]) spielt sie in der zweiten Rolle in Beobachtungen von Clark und Duane[3]) mit.

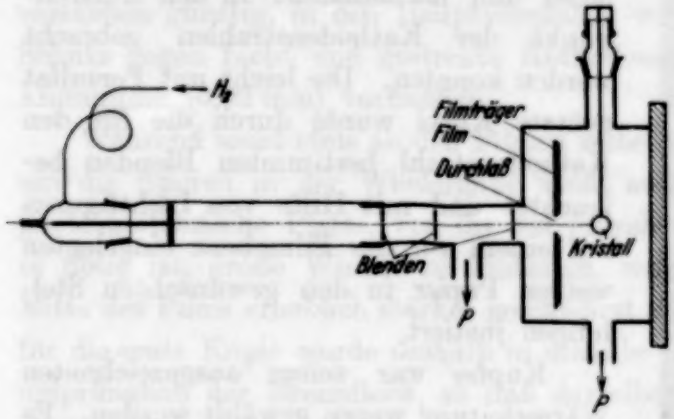


Fig. 1.

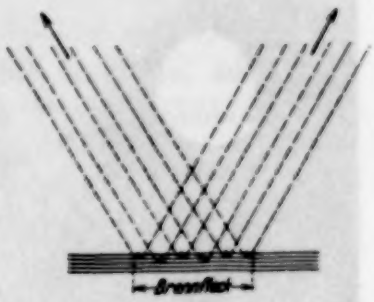


Fig. 2.

Unmittelbar scheint sie bisher nicht beobachtet zu sein. Wir zeigen im folgenden ihr Auftreten in der ersten Rolle, an der Einkristallantikathode.

2. Der Kathodenstrahl trifft (Fig. 1), auf 1 mm Durchmesser ausgeblendet, den drehbar aufgestellten Einkristall (Kupfer). Da die Eindringtiefe der dabei erregten Eigenstrahlung (Cu$K\alpha$ in Cu) nur wenige hundertstel mm beträgt, nimmt sich ihre Reflexion nach außen hin praktisch so aus (Fig. 2), als emittiere der Brennfleck die Eigenstrahlung bevorzugt in den durch die Braggschen Winkel diktierten Richtungen gegen die Kristallachsen. Der dem Brennfleck gegenübergestellte ebene Film zeichnet die Verteilung der von der Antikathode kommenden Emission auf. Fig. 3

---

[1]) W. Kossel, ZS. f. Phys. **23**, 278, 1924. — [2]) l. c., S. 282. — [3]) G. L. Clark u. W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. 1922, Mai; 1923, April.

zeigt eine Aufnahme. Durch den starken Untergrund der gleichförmig verteilten Strahlung ziehen sich die Spuren der bevorzugten Richtungen.

3. *Kristall.* Nach den ersten Feststellungen (die in einer für andere Zwecke bestimmten Apparatur geschahen, bei der man über die hier behandelte Erscheinung als Störeffekt orientiert sein wollte) wurde die in Fig. 1 skizzierte Anordnung benutzt. Eine Kupfereinkristallkugel [hergestellt aus einem nach den Angaben von Hausser[1]) im Hochfrequenzofen gewonnenen Stab[2])] war so angebracht, daß die vertikale Drehachse mit einer Würfelflächendiagonale übereinstimmte, so daß die Pole von Würfel, Oktaeder und Rhombendodekaeder in der Äquatorebene lagen und nacheinander in den Auftreffpunkt der Kathodenstrahlen gebracht werden konnten. Die leicht mit Persulfat geätzte Kugel wurde durch die für den Kathodenstrahl bestimmten Blenden beleuchtet und mit Hilfe von Lichtfiguren auf einem vor der Filmebene eingelegten weißen Papier in den gewünschten Stellungen justiert.

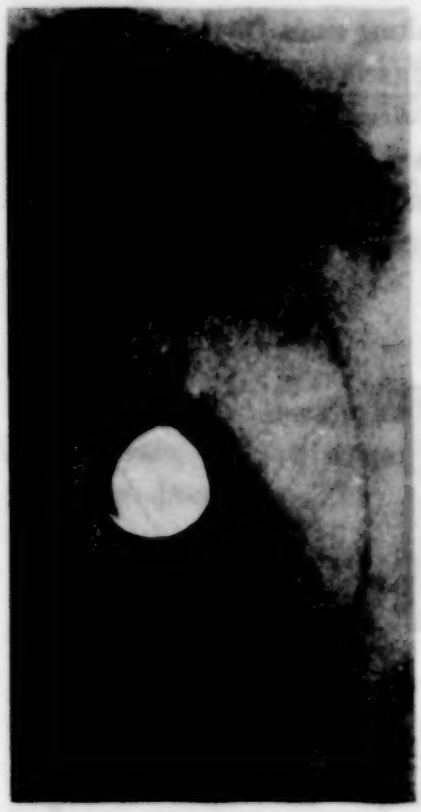


Fig. 3.

Kupfer war seiner ausgezeichneten Wärmeleitung wegen gewählt worden. Es war, vor allem wegen weiterer Versuche, erwünscht, trotz des Einschlagens von Elektronen mit möglichst geringen Wärmeamplituden rechnen zu dürfen. Zink, dessen Schmelzpunkt erheblich näher liegt (419 gegen 1083° C des Cu), ließ bei gleicher Belastung, an der Basisebene beobachtet, bisher keinen der dort zu erwartenden Reflexe erkennen[3]).

4. *Anregung.* Es mußte gesichert sein, daß nicht etwa die letzte Blende als Antikathode wirkte und so Reflexe am Kristall zustande brachte, die sich der gesuchten Erscheinung überlagert hätten. Die letzte

[1]) K. W. Hausser u. P. Scholz, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **5**, 144, 1927. — [2]) Von Herrn H. Zech für seine Diplomarbeit (Elektrolytisches Kristallwachstum an Cu, 1934) hergestellt. — [3]) *Anmerkung bei der Korrektur:* Inzwischen sind an Zink sehr schwache aber scharf gezeichnete Spuren beobachtet, sichere aber noch unvollständige an Cuprit.

Blende lag deshalb hinter zwei Vorblenden in einem von vornherein sehr gut parallelen Kathodenstrahl (kalte Kathode). Ferner zeigten Vergleichsaufnahmen erwartungsgemäß, daß die Erscheinung verschwindet, sobald die Kathodenstrahlen eine zerstörte Stelle des Kristalls treffen, während ein von der Blende ausgehender Röntgenstrahlenkegel noch immer seine Reflexionen an der gesamten übrigen Kristallfläche hätte erzeugen müssen.

Die Kathodenstrahlgeschwindigkeiten lagen zwischen 25 und 45 kV. In diesem Bereich war die Härte ohne merklichen Einfluß auf die Deutlichkeit der Zeichnung.

5. *Film.* Da sich die betrachtete Erscheinung neben der gesamten von vornherein nach auswärts gerichteten Strahlung der Antikathode geltend machen muß, war von vornherein zu erwarten, daß sie sich nur wenig abzeichne. Um die Wirkung von Cu K zu begünstigen, lag der Film auf Eisen. Eine Vorfilterung mit Ni (0,01 bis 0,03 mm) scheint nach Vorversuchen günstig, in den Hauptversuchen war allein die dem Film zum Schutz gegen Licht und gestreute Kathodenstrahlen vorgelegte Folie aus Aluminium (0,02 mm) vorhanden.

Während sonst stets an den Filmen selbst beobachtet wurde, ist Fig. 3, um die Spuren in der Wiedergabe leicht auffinden zu lassen, zuerst auf photomechanische Platte, von ihr auf extrahartes Papier umkopiert. Da es nötig ist, große Winkel zu umfassen, wird die dem Brennfleck nahe Mitte des Films erheblich stärker geschwärzt als der Rand. Die Lichtquelle für die erste Kopie wurde deshalb in dieselbe Lage zum Film gebracht wie ursprünglich der Brennfleck, so daß derselbe Intensitätsabfall von innen nach außen stattfand. So ergibt sich in der Kopie ein Ausgleich, man übersieht bequem den Kurvenverlauf von innen bis zum Rand[1]).

6. Fig. 4 gibt die zwei für Reflexion an Würfelebenen möglichen Richtungen an. Sie definieren Kegel um die Senkrechte zur Würfelebene. Fig. 5 zeigt, wie die beobachteten Spuren durch Einschneiden solcher Kegel auf dem Film zustande kommen. Man kann aus den aufgenommenen Kurven Reflexionswinkel (ϑ) und Neigungswinkel der Netzebenen gegen die Filmebene (φ) berechnen. Wir haben Herrn Dr. H. Seyfarth für eingehende Diskussionen und die Mitteilung einer einfachen hierbei von ihm bemerkten Beziehung zu danken, nach welcher der Krümmungsradius im

[1]) Die dabei noch sichtbaren starken Intensitätsschwankungen des Untergrundes, durch den sich die Spuren hindurchziehen, rühren vor allem von Dickeschwankungen der Schutzfolien her, die sich gegenüber den hier wirkenden weichen Komponenten der Röntgenstrahlung sehr stark geltend machen (ein bestimmtes Material von Nickelfolie war dadurch ganz unbrauchbar, daß es ein ziemlich regelmäßiges sehr kräftiges Fleckenmuster druckte).

Scheitelpunkt der großen Achse des beobachteten Kegelschnittes allein von der Indizierung der Netzebene, nicht von ihrer zufälligen Orientierung gegen die Filmebene abhängt. Er wird den Beweis dafür selbst mitteilen.

Fig. 4.

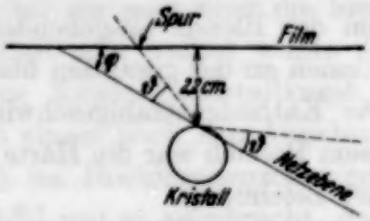


Fig. 5.

Praktisch schien es uns für eine sichere Übersicht besser, den Kristall in bestimmten kristallographisch einfachen Stellungen zu beobachten. Die Schnitte der an $\{100\}$, $\{111\}$ und $\{110\}$ möglichen Kegel mit der Filmebene wurden für die drei angegebenen experimentell benutzten ausgezeichneten Stellungen aus der bekannten Wellenlänge und Gitterkonstante berechnet, in der für den gegebenen Filmabstand zu erwartenden Größe gezeichnet und verglichen. Fig. 6 gibt sie (bis zu $\varphi = 54{,}7^0$ herauf) verkleinert wieder. Gefunden wurden in 35 Aufnahmen die Spuren der

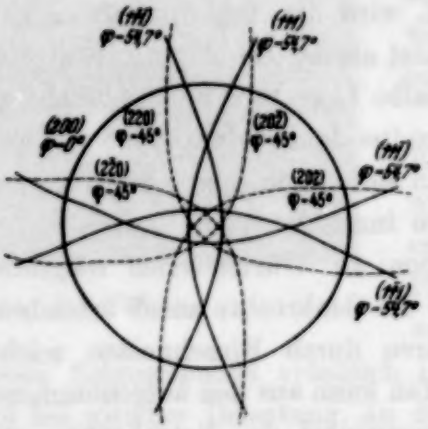


Fig. 6a. Würfelpol.

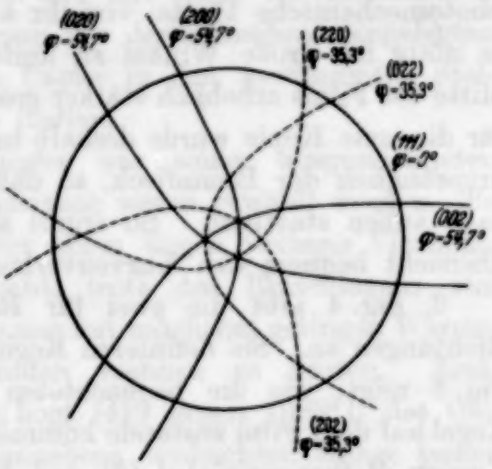


Fig. 6b. Oktaederpol.

ausgezogenen Kurven. Reflexion an Rhombendodekaederflächen und zweite Ordnung der Reflexion an Würfelflächen fanden sich niemals[1]).

7. Die *Breite* der Spuren sollte, wie man nach den bekannten Halbwertwinkeln der Gitterabbildung überlegt, in den hier vorkommenden Abständen bis zu 10 cm noch ganz durch die Breite der Quelle, des Brenn-

[1]) *Anmerkung b. d. Korrektur:* Reflexion von (110) ist einmal beobachtet.

flecks, gegeben sein. Man hat also praktisch für die Spuren eine Intensitätsabnahme mit $1/r$ anzusetzen, während die allgemeine Strahlung mit $1/r^2$ abnimmt. Die Spuren treten in der Tat in den äußeren, der Antikathode ferneren Teilen des Films regelmäßig kräftiger aus dem Untergrund hervor als in der Mitte. Die Breite ergab sich wie erwartet, sie blieb praktisch gleich, soweit der Film reichte. Beurteilt man nach ihr die Divergenz, so ist daraus, daß die Verbreiterung bis zu einem Abstand von 7 cm unter 0,2 mm blieb, zu folgern, daß der Divergenzwinkel bei der Reflexion an diesem Cu unter 10′ blieb.

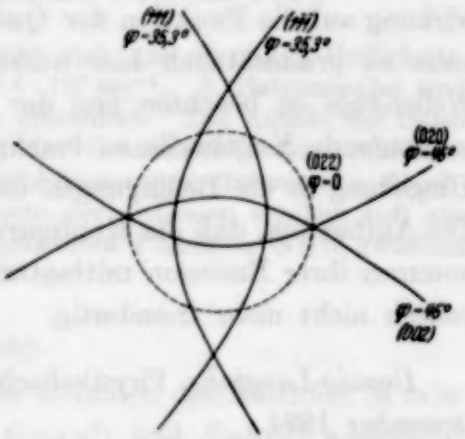


Fig. 6c. Rhombendodekaederpol.

8. Über die Art, wie die nunmehr beobachteten Bündel im zweiten eingangs erwähnten Fall, am Spektrometerkristall auftreten könnten, ist bereits in der am Anfang erwähnten Arbeit eingehend gesprochen. Wir können darauf verweisen und erwähnen nur, daß die Bündel, da sie am Kristall befestigt sind, bei Drehkristallaufnahmen den Film überstreichen, also nicht bemerkbar werden können, während sie bei Beobachtung mittels Spalt und Ionisationskammer in der Stellung, in der man gerade die Wellenlänge einer Linie des angeregten Kristallmaterials zur Reflexion bringt, in den Spalt eintreten, also, falls ihre Intensität hinreicht, den Anschein einer selektiven Reflexion entstehen lassen können.

9. In *systematischer* Beziehung kann der hier betrachtete Vorgang vielleicht am einfachsten als Gegenstück des Vorgangs im Debye-Scherrer-Verfahren bezeichnet werden. Dort hat der monochromatische Strahl einheitliche Richtung, das bestrahlte Material liegt in allen möglichen Richtungen durcheinander. Hier hat das Material einheitliche Stellung, in ihm werden monochromatische Strahlen aller Richtungen erzeugt.

10. Was wir hier einfach als Folge der Spiegelung fertiger Strahlung an den Netzebenen behandelt haben, wird in einer tiefer gehenden Betrachtung wohl noch mit auf den *Emissions*vorgang selbst bezogen werden müssen. Für ein Atom, das inmitten eines Festkörpers liegt, sind die Amplituden einer möglichen elektromagnetischen Welle und deren Richtungsverteilung von der Umgebung mitbestimmt. Es ist darin in gleicher Lage wie eine Pfeife, die zwar eine bestimmte Eigenschwingung besitzt, aber in den Bedingungen ihrer Erregbarkeit aufs stärkste von ihrer Umgebung mit-

bestimmt ist. Es ist, wie Herr Heinz Meier kürzlich im hiesigen Institut zeigte[1]), z. B. möglich, durch geeignete Wahl der Phase einer zurücklaufenden Welle das Tönen einer Pfeife, die mit konstantem Luftstrom angeblasen wird, noch aus einer Entfernung von mehreren Metern zu löschen oder auftreten zu lassen. So wenig, wie es dort zu einer wirklich vollständigen Beschreibung des resultierenden Schallfeldes genügt, nur in der gewohnten Weise die Überlagerungen der bereits fertigen, von der Quelle ausgegangenen Wellenzüge zu betrachten, die einander durchkreuzen, sondern die Rückwirkung auf die Funktion der Quelle selbst hereingenommen werden muß, kann es grundsätzlich hier ausreichen, allein die Spiegelungen fertiger Wellenzüge zu beachten und das Feld am Ort des Atoms selbst als frei weglaufende Kugelwelle zu beschreiben. Man wird die Rückwirkung der Umgebung in die Bedingungen der Emission selbst hineinzuziehen haben. Die Auffassung, daß die Konfiguration der möglichen Welle das Zustandekommen ihrer Emission mitbestimmt, erscheint ja heute auch atomphysikalisch nicht mehr fremdartig.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1934.

---

[1]) Heinz E. Meier, Phys. ZS. **35**, 524, 1934.

Über die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit der *D*-Linien des Natriums aus absoluten Helligkeitsmessungen, die Dissoziation von Natriumsalzen und die Halbweite der *D*-Linien in der Leuchtgas-Luftflamme.

Von **R. Minkowski, H. G. Müller** und **M. Weber-Schäfer** in Hamburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1935.)

1. Für die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus absoluten Helligkeitsmessungen der *D*-Linien der Wert $7{,}2 \pm 0{,}4 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$. 2. Natriumsalze sind in der Leuchtgas-Luftflamme nur teilweise dissoziiert. Die Anzahl der freien Natriumatome liegt zwischen 30 und 80% der Gesamtzahl. Die erhaltenen Werte legen die Vermutung nahe, daß Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht merklich sind. 3. Für die Halbweite der *D*-Linien ergeben sich aus Messungen der Gesamtintensität an stark gefärbten Flammen Werte zwischen 2,3 und $5{,}9 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

1. Einleitung.

Absolute Helligkeitsmessungen an den *D*-Linien des Natriums in salzbeschickten Flammen sind zuerst von Gouy[1]) und Zahn[2]) ausgeführt worden. Aus diesen Messungen hat Ladenburg[3]) einen Wert für die Übergangswahrscheinlichkeit (Ü.-W.) der *D*-Linien berechnet, der wesentlich kleiner ist als die Werte, welche sich aus späteren Messungen der magnetischen Drehung der Polarisationsebene[4]) und der Absorption[5]) in den *D*-Linien an gesättigtem Natriumdampf ergeben. Ladenburg hat schon damals darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Bestimmung der Ü.-W. aus absoluten Helligkeitsmessungen die Frage nicht außer acht gelassen werden darf, ob Natriumsalze in der Flamme vollständig dissoziiert sind. Später haben dann Ladenburg und Minkowski[6]) auf Grund von thermodynamischen Abschätzungen gezeigt, daß in der Tat zu erwarten ist, daß in der Bunsenflamme bei einer Temperatur von 2000° abs. alle der Flamme zugeführten Natriumsalze in NaOH übergehen und daß der Dissoziations-

---

[1]) G. L. Gouy, Ann. chim. phys. (5) **18**, 5, 1879; C. R. **88**, 420, 1879; **154**, 1764, 1912. — [2]) H. Zahn, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1203, 1913; Naturw. Verein f. Schlesw.-Holst. **15**, 328, 1913; **16**, 165, 1914. — [3]) R Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 765, 1914; ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921. — [4]) R. Ladenburg u. R. Minkowski, ebenda **6**, 153, 1921; R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921; ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926; J. Weiler, Ann. d. Phys. **1**, 361, 1929; A. Ellett, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 427, 1925. — [5]) R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926; S. A. Korff, Astr. Journ. **76**, 124, 1932; M. Weingeroff, ZS. f. Phys. **67**, 679, 1931. — [6]) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ann. d. Phys. **87**, 298, 1928.

grad (D.-G.) des NaOH nur etwa 50% beträgt. Damit war es wahrscheinlich geworden, daß die zu kleinen Werte der Ü.-W., welche sich ebenso wie aus den älteren Messungen von Gouy und Zahn aus neueren Messungen von Ornstein und v. d. Held[1]) ergaben, auf die Nichtberücksichtigung der unvollständigen Dissoziation zurückzuführen sind. Das Ziel der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen ist die Durchführung einer einwandfreien Bestimmung der Ü.-W. der *D*-Linien aus absoluten Helligkeitsmessungen und von direkten Messungen des D.-G. von Natriumsalzen in der Flamme. Helligkeitsmessungen an stark gefärbten Flammen, die sich im Rahmen dieser Messungen ergaben, gestatten schließlich noch Aussagen über die Halbweite der *D*-Linien in der Flamme. Während die Messungen der Ü.-W. im Gange waren, haben Ornstein und v. d. Held[2]) in einer zweiten Untersuchung einen Wert der Ü.-W. bestimmt, welcher mit den durch andere Methoden gewonnenen Werten übereinzustimmen scheint. Sie haben dabei nachgewiesen, daß der frühere, zu kleine Wert jedenfalls zum Teil durch unvollständige Verdampfung der mit einem Zerstäuber erzeugten Lösungstropfen gefälscht war, die der Flamme zur Färbung zugeführt wurden. Diese bisher unbeachtete, aber leicht zu vermeidende Fehlerquelle wirkt im gleichen Sinne wie eine unvollständige Dissoziation und ist von dieser bei den benutzten Meßmethoden nicht zu unterscheiden. Auf Widersprüche zwischen den Ergebnissen dieser zweiten Arbeit von Ornstein und v. d. Held und denen der im folgenden mitgeteilten Messungen wird hier nicht näher eingegangen werden, da die Resultate nicht als einwandfrei gesichert angesehen werden können und die erwähnte Übereinstimmung der gemessenen Ü.-W. mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen möglicherweise durch Kompensation mehrerer Fehler zustande gekommen ist[3]).

2. *Die Grundlagen der Messungen.*

Die *Übergangswahrscheinlichkeit* A_i^k einer Spektrallinie der Schwingungszahl ν_{ki} ist — unter Vernachlässigung der negativen Absorption, die bei den in Flammen in Frage kommenden Temperaturen nicht merklich ist — definiert durch die Beziehung

$$J_{ki} = A_i^k \cdot N_k \cdot h\nu_{ki} \cdot l. \tag{1}$$

Dabei ist J_{ki} die gesamte Energie, welche beim Übergang der Atome vom angeregten Zustand (k) in den Zustand (i) von einer leuchtenden Schicht

---

[1]) L. S. Ornstein u. E. F. M. v. d. Held, Ann. d. Phys. **85**, 953, 1928. — [2]) L. S. Ornstein u. E. F. M. v. d. Held, ZS. f. Phys. **77**, 472, 1932. — [3]) Vgl. die anschließende Notiz von R. Minkowski u. M. Weber-Schäfer.

mit der Länge l und dem Querschnitt Eins ausgestrahlt wird. N_k ist die Konzentration (Anzahl pro cm³) der angeregten Atome, h die Plancksche Konstante. Die Beziehung (1) gilt nur, wenn die benutzte Schicht „unendlich dünn" ist, d. h. wenn die optische Dicke $N_k \cdot l$ so klein ist, daß die Absorption in der Schicht vernachlässigbar klein ist. Die Konzentration N_k der angeregten Atome steht mit der Konzentration N_i der unangeregten Atome unabhängig von der Art der Anregung in dem Zusammenhang

$$N_k = \frac{g_k}{g_i} \cdot N_i \cdot e^{-\frac{h\nu_{ki}}{k \cdot T_u}}, \tag{2}$$

wenn T_u die Umkehrtemperatur bedeutet[1]). g_k und g_i sind die statistischen Gewichte der beiden Zustände, k ist die Boltzmannsche Konstante. N_i ist bei den in Frage kommenden Temperaturen sehr nahezu gleich der Konzentration N der freien Natriumatome. Aus (1) und (2) ergibt sich für die D_1-Linie ($3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$)

$$J_{D_1} = A_{D_1} \cdot h\nu_{D_1} \cdot N \cdot l \cdot e^{-\frac{h\nu_{D_1}}{k \cdot T_u}} \tag{3a}$$

und für die D_2-Linie ($3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{3/2}$)

$$J_{D_2} = A_{D_2} \cdot 2 \cdot h\nu_{D_2} \cdot N \cdot l \cdot e^{-\frac{h\nu_{D_2}}{k \cdot T_u}}. \tag{3b}$$

Nach (3a) und (3b) folgt aus dem Wert 2,0 für das Intensitätsverhältnis D_2/D_1[2]), daß die Ü.-W. für D_1 und D_2 gleich ist. Die Ü.-W. für die D-Linien wird im tolgenden mit A_D bezeichnet. Da infolge des geringen Wellenlängenunterschiedes der D-Linien die Exponentialfunktionen auf den rechten Seiten von (3a) und (3b) nahezu gleich sind, ergibt sich für die Summe der Intensitäten beider D-Linien

$$J_D = A_D \cdot 3 \cdot h\nu_D \cdot N \cdot l \cdot e^{-\frac{h\nu_D}{k \cdot T_u}}. \tag{4}$$

Die Bedingung, daß die optische Dicke der leuchtenden Schicht sehr klein ist, zwingt dazu, die Messungen an äußerst schwach gefärbten Flammen auszuführen. Es wurden deshalb zur Bestimmung der Ü.-W. nicht die Intensitäten der beiden Linien einzeln, sondern nur ihre Summe gemessen, aus der sich nach (4) die Ü.-W. bestimmen läßt. Dazu muß gemessen werden:

1. Die Konzentration der freien Natriumatome in der Flamme.

2. Die gesamte von der Flamme in den D-Linien emittierte Energie J.

Die Flamme muß dabei so schwach gefärbt sein, daß die Absorption in der leuchtenden Schicht noch unmerklich ist.

---

[1]) H. Kohn, Phys. ZS. **29**, 49, 1928. — [2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 478, 1921.

3. Die Umkehrtemperatur T_u der Flamme.

Die Konzentration der freien Natriumatome läßt sich bestimmen, indem man den Wert irgendeiner eindeutig nur von dieser Konzentration abhängigen Größe in der Flamme mit dem Wert der gleichen Größe in gesättigtem Natriumdampf von bekanntem Dampfdruck vergleicht. In der vorliegenden Untersuchung wurde dazu die magnetische Drehung der Polarisationsebene benutzt. Diese erschien geeigneter als die an sich dafür gleichwertige Absorption oder Dispersion, weil die Möglichkeit zuverlässiger Messungen an Flammen aus der Untersuchung von Senftleben[1]) hervorging und ausreichend genaue, zum Vergleich geeignete Messungen am gesättigten Dampf schon vorlagen[2]). Die Bestimmung der Gesamtenergie J und die Messung der Umkehrtemperatur T_u erfolgten subjektiv spektralphotometrisch.

Zur Bestimmung des *Dissoziationsgrades* müssen gleichzeitig gemessen werden:

1. Die Konzentration aller in der Flamme überhaupt anwesenden Natriumatome.

2. Die Konzentration der freien Natriumatome.

Der Weg zur Bestimmung der freien Natriumatome ist bereits angegeben worden. Die Konzentration N_{ges} aller in der Flamme überhaupt anwesenden Natriumatome wird erhalten aus der gesamten in der Zeiteinheit durch die Flamme tretenden Natriumatomzahl n_{ges}, dem Querschnitt q der Flamme und der Geschwindigkeit v der Flammengase. Auf den Einfluß der unvermeidlichen Inhomogenitäten der Flamme und auf ihre Berücksichtigung wird unten bei der Darstellung der Meßmethoden und der Versuchsanordnung eingegangen werden. Es wird

$$N_{ges} = \frac{n_{ges}}{v \cdot q} . \tag{5}$$

Die Bestimmung von n_{ges} wurde hier in der Weise durchgeführt, daß das aus der Flamme tretende Natriumsalz in einem unmittelbar über der Flamme angebrachten Elektrofilter aufgefangen und seine Menge durch Wägung festgestellt wurde. Auf diese Weise konnten die Fehler vermieden werden, welche bei der Bestimmung von n_{ges} aus der zerstäubten Lösungsmenge durch Verluste in der Zuleitung vom Zerstäuber zur Flamme und durch Niederschlag von Salz am Brennerrand unvermeidlich entstehen.

[1]) H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915. — [2]) Vgl. Anm. 4, S. 145.

3. *Versuchsanordnung und Meßmethoden*[1]).

a) Brenner und Zerstäuber. Der Brenner bestand aus zwei konzentrischen Messingrohren von 13,0 und 26,0 mm Durchmesser. Dem inneren Rohr wurde Leuchtgas und mit Salzstaub beladene Luft zugeführt, dem äußeren Rohr Leuchtgas und Luft im gleichen Mischungsverhältnis. Die Flamme bestand also aus zwei Gebieten, dem gefärbten Kern im Inneren und dem ungefärbten Mantel. Dadurch wurde erstens erreicht, daß die Temperatur über den gesamten mit Natrium beschickten Querschnitt der Flamme innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 7^0$ konstant war. Zweitens wurde auf diese Weise verhindert, daß Natriumdampf aus der Flamme herausdiffundiert. Dies ist für die Messung von N_{ges} wesentlich. Für die ersten Versuche, welche nur der Bestimmung des D.-G. dienten, war der Brenner mit einem Mekerrost versehen, für die späteren Messungen der Ü.-W. wurde der Mekerrost durch ein engmaschiges Kupferdrahtnetz ersetzt, welches während der Messung verschoben werden konnte. Auf diese Weise konnten Fehler vermieden werden, welche durch das Wiederverdampfen des auf dem Brennerrost gebildeten Salzniederschlags entstehen.

Der Zerstäuber war ähnlich dem von Senftleben[2]) benutzten nach dem Vorbild von Gouy (l. c.) gebaut. Zerstäubt wurden stets Na_2CO_3-Lösungen. Das benutzte Leuchtgas hat die mittlere Zusammensetzung[3])

H_2	CO	CH_4	C_nH_m	CO_2	O_2	N_2
53,1	15,2	18,4	1,9	3,8	0,2	7,4 Vol.-%

Es wurde mit der mit Salzlösungströpfchen beladenen Luft zuerst in einem besonderen Gefäß gemischt, später zur Abkürzung des Weges zwischen Zerstäuber und Flamme unmittelbar in das Zerstäubergefäß eingeleitet. Bei der ersten Anordnung wurden die dem Brenner zugeführten Gas- und Luftmengen mit Gasmessern bestimmt. Bei der zweiten Anordnung, bei der das Gas in einen Raum mit verhältnismäßig hohem Druck eingeleitet wurde, erwies es sich leider als nötig, wegen des zu großen Strömungswiderstandes des Gasmessers auf die Messung des Mischungsverhältnisses zu verzichten.

Eine wichtige Rolle spielt, wie Ornstein und v. d. Held[4]) gezeigt haben, die Größe der vom Zerstäuber gelieferten Tröpfchen. Nach den

[1]) Wegen aller Einzelheiten über Versuchsanordnung und Kontrollversuche siehe H. G. Müller, Dissertation Hamburg 1930, und M. Weber-Schäfer, Dissertation Hamburg 1934. — [2]) H. Senftleben, l. c. — [3]) Nach Angabe der Hamburger Gaswerke. — [4]) L. S. Ornstein u. E. F. M. v. d. Held, ZS. f. Phys. **77**, 459, 1932.

Berechnungen der genannten Verfasser ist zu erwarten, daß Tröpfchen mit größerem Durchmesser als 9 μ bis zur vollständigen Verdampfung mehr als 1 cm in der Flamme zurücklegen können. Da unvollständige Verdampfung der Tröpfchen von unvollständiger Dissoziation des Salzes nicht zu unterscheiden ist, würden sich Fehler bei der Messung des D.-G. ergeben, wenn die Tröpfchen zu groß sind. Zur Messung wurden bei nicht gezündeter Flamme unmittelbar über dem Brennerrand die austretenden Tröpfchen auf einem mit flüssigem Paraffin bestrichenen Objektträger aufgefangen und ihre Größe mikroskopisch mit Okularmikrometer gemessen. Es ergaben sich für die größten Tröpfchen Durchmesser unter 5 μ, so daß auf Grund der erwähnten Berechnungen genügend rasche völlige Verdampfung in der Flamme erwartet werden konnte. Um diesen Schluß durch direkte Beobachtungen zu prüfen, wurde der positive Krater einer Bogenlampe über der Mitte des Brenners abgebildet und statt der Salzlösung destilliertes Wasser zerstäubt. Die Tröpfchen wurden im zerstreuten Licht durch ein Rotfilter beobachtet, welches das blaue Licht der ungefärbten Flamme absorbierte. Es zeigte sich, daß bei ungezündeter Flamme und kaltem Brennerkopf die Tröpfchen als hell leuchtender Nebel gut sichtbar waren. Beim Zünden der Flamme verschwanden die Tröpfchen vollständig. Hatte die Flamme kurze Zeit gebrannt, so waren auch nach Auslöschen der Flamme keine Tröpfchen mehr zu sehen. Die geringe Erwärmung des Brennerrostes durch die Flamme genügte also schon, um die Tröpfchen noch vor dem Eintreten in die Flamme völlig zu verdampfen. Nur wenn der Zerstäuber ohne Zuleitung in das Brennerrohr hineinzerstäubte, wie es bei Ornstein und v. d. Held der Fall war, gelang es, außer diesen kleinen Tropfen auch große Tropfen zu erhalten, welche bei gezündeter Flamme erst etwa 10 cm oder mehr über dem Brenner merklich zu verdampfen schienen. Tropfen mittlerer Größe, welche in den ersten Zentimetern über dem Brenner völlig verdampften, wurden überhaupt nicht beobachtet. Auf eine derartige Verteilung der Tröpfchengrößen haben schon Ornstein und v. d. Held geschlossen, die unter ähnlichen Bedingungen keine Zunahme der Helligkeit mit der Höhe über dem Brenner fanden.

b) Die Bestimmung der Gesamtkonzentration der Natriumatome. Zur Bestimmung der Gesamtkonzentration N_{ges} der Natriumatome in der Flamme muß die Strömungsgeschwindigkeit v der Flammengase und die Gesamtzahl n_{ges} der pro Zeiteinheit aus der Flamme tretenden Natriumatome (Natriumstromstärke) gemessen werden. Die Flammengeschwindigkeit v wurde nach der von Andrade[1]) angegebenen Methode bestimmt, bei der

[1]) E. N. da C. Andrade, Ann. d. Phys. **37**, 380, 1912.

in der Flamme aufsteigende kleine Kohlestaubteilchen in einem Drehspiegel beobachtet werden. Aus der Neigung der Bahnen der Teilchen, die mit einem lichtstarken Objektiv photographiert wurden, und aus der Umdrehungszahl des Spiegels kann die Geschwindigkeit bestimmt werden. Innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm$ 10% zeigte sich hier die Geschwindigkeit unabhängig vom Flammenort in dem Teil der Flamme, der zwischen Brennermündung und der zur Messung benutzten Stelle 3,6 cm über dem Brennerrost liegt.

Wie bereits erwähnt, wurde zur Bestimmung der Natriumstromstärke n_{ges} das aus der Flamme tretende Natriumsalz mit einem über der Flamme angebrachten Elektrofilter aufgefangen. Dieses bestand aus einem dick vernickelten Messingzylinder von 15 cm Durchmesser und 32 cm Höhe als Anode, in dessen Mitte sich eine stark vernickelte Messingstange von 4 mm Durchmesser als Kathode befand, auf die zur sicheren Ausbildung der Glimmentladung sternförmige Platten aus Nickel mit scharfen Spitzen aufgeschoben waren. Zwischen Zylinder und Stange wurde Gleichspannung von 30 bis 60 kV angelegt. Nach beendetem Versuch war alles aufgefangene Natrium auf dem Zylinder niedergeschlagen, während sich auf der Stange keine meßbaren Mengen Natrium befanden. In den Zylinder wurde, nachdem er mit einem Kühlmantel versehen war, Wasserdampf eingeblasen, der sich auf der inneren Zylinderwand niederschlug und das dort haftende Salz löste. Die Lösung wurde aufgefangen und der Gehalt an Natrium und, soweit (s. unten S. 154) bei den Versuchen zur Kontrolle Kalium mit zerstäubt wurde, an Kalium durch chemische Analyse bestimmt. Durch Kontrollversuche, bei denen Na_2CO_3 von einem in der Flamme erhitzten Platinblech verdampft wurde, wurde festgestellt, daß alles verdampfte Natrium quantitativ im Zylinder des Elektrofilters aufgefangen wurde. Bei aufgefangenen Mengen von 5 bis 65 mg ergab sich im Mittel eine Ausbeute von 98%. Bei größeren Mengen zeigte sich ein Absinken der Ausbeute, das vermutlich auf Ablösen und Herausfallen von Salzkriställchen bei zu großer Dicke der lockeren Salzschicht auf dem Zylinder zurückzuführen ist. Die bei den Messungen aufgefangenen Mengen lagen zwischen 5 und 33 mg.

Aus der gefundenen Natriummenge und der Dauer des Versuchs läßt sich die Natriumstromstärke berechnen. Aus dieser ergäbe sich nach (5) die Gesamtkonzentration N_{ges}, wenn keinerlei Inhomogenität vorhanden wäre. Im allgemeinen sind in einer Flamme sowohl N_{ges} als auch die Geschwindigkeit v vom Ort abhängig. Durch die Benutzung der Mantelflamme wurde hier erreicht, daß kein Natrium seitlich aus der Flamme herausdiffundiert. Dann ist die Natriumstromstärke unabhängig von der

Höhe über der Brennermündung. N_{ges} hängt außer von dieser Höhe noch ab vom radialen Abstand r von der Mitte der Flamme. Dagegen war (s. oben S. 151) die Geschwindigkeit sowohl von der Höhe als auch von r unabhängig in dem Teil der Flamme, der zwischen Brennermündung und Meßstelle lag. Es gilt also für diesen Teil der Flamme

$$n_{ges} = 2\pi \int_0^{+\infty} N_{ges}\, v r \, dr = 2\pi\, v \int_0^{\infty} N_{ges}\, r \, dr = \text{const.} \qquad (6)$$

An der Brennermündung zerfällt die Flamme noch in zwei scharf getrennte Teile, den gleichmäßig mit Natriumsalz beschickten Kern und den natriumfreien Mantel. Ist R der Durchmesser des Kerns, d. h. des inneren Brennerrohres, und $N_{ges}^{(0)}$ die von r unabhängige Gesamtkonzentration der Natriumatome unmittelbar über der Brennermündung, so ist also

$$n_{ges} = N_{ges}^{(0)} \cdot v \cdot \pi R^2 \qquad (7)$$

Es kann also, da v und R bekannt sind, $N_{ges}^{(0)}$ berechnet werden.

c) Die Bestimmung der Konzentration der freien Natriumatome. Die Konzentration der freien Natriumatome wurde, wie bereits erwähnt, mit Hilfe der magnetischen Drehung der Polarisationsebene bestimmt[1]). Der Vergleich der an der Flamme gemessenen Drehung mit der Drehung im gesättigten Natriumdampf erfolgte in der Weise, daß aus der gemessenen Drehung mit Hilfe der Dispersionstheorie[2]) zunächst das Produkt aus der Schichtlänge und der Konzentration $\mathfrak{N}$ der Dispersionselektronen berechnet wurde. Der Vergleich des aus Messungen an gesättigtem Dampf berechneten Wertes von $\mathfrak{N}$ mit der Konzentration der freien Atome zeigt, daß das Verhältnis $\mathfrak{N}/N$ konstant ist[3]). Unter Zugrundelegung des am gesättigten Dampf gemessenen Wertes dieses Verhältnisses läßt sich aus dem für die Flamme bestimmten Wert von $\mathfrak{N}$ der Wert der Konzentration N der freien Natriumatome in der Flamme berechnen. Daß es unter Zugrundelegung der Dispersionstheorie auch möglich ist, aus dem Verhältnis $\mathfrak{N}/N$, der sogenannten Stärke der Linie, die Übergangswahrscheinlichkeit zu berechnen, ist hier nebensächlich. Der Umweg über die Berechnung von $\mathfrak{N}$ mit Hilfe einer aus der Dispersionstheorie hervorgehenden, experimentell geprüften und bestätigten Beziehung ist nicht prinzipiell notwendig. Er ermöglicht lediglich einen bequemen Vergleich mit den vorliegenden Messungen der Drehung im gesättigten Dampf.

---

[1]) Vgl. z. B. H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915; ferner Anm. 4, S. 145. — [2]) L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **57**, 835, 1929. — [3]) Siehe Anm. 4, S. 145.

Die inhomogene Verteilung des Natriums in der Flamme hat zur Folge, daß sich aus der Drehung nicht das Produkt aus Schichtlänge und N ergibt, sondern das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} N \, dr$, wenn wie vorher r den Abstand von der Mitte der Flamme bedeutet. Für die Bestimmung der Ü.-W. spielt die Inhomogenität keine Rolle, da bei inhomogener Verteilung in (1), (3) und (4) an Stelle von $N \cdot l$ ebenfalls $\int_{-\infty}^{+\infty} N \, dr$ auftritt. Für die Bestimmung des D.-G. muß dagegen N bekannt sein. Hier führt ein ähnlicher Weg zum Ziel wie bei der Bestimmung von N_{ges}. Das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} N \, dr$ ist freilich nicht notwendig von der Höhe über der Brennermündung unabhängig. Da aber in dem Natrium enthaltenden Teil der Flamme zwischen Brennerrost und der 3,6 cm höher gelegenen Beobachtungsstelle sowohl Geschwindigkeit wie Temperatur konstant waren, war zu vermuten, daß auch $\int_{-\infty}^{+\infty} N \, dr$ in diesem Teil der Flamme von der Höhe über dem Brennerrost unabhängig sein würde. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse von Messungen von $\int_{-\infty}^{+\infty} N \, dr$ unmittelbar über der Reaktionszone und an der Beobachtungsstelle, welche die erwartete Unabhängigkeit von der Höhe zeigen. Da die Konzentration $N^{(0)}$ der freien Atome unmittelbar über der Brennermündung wieder von r unabhängig ist, kann ähnlich wie vorher

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N \, dr = \int_{-\infty}^{+\infty} N^{(0)} \, dr = N^{(0)} \cdot 2R \tag{8}$$

gesetzt werden. Es kann also wieder $N^{(0)}$ bestimmt werden.

Tabelle 1.

Höhe über Reaktionszone			
3,6 cm	0,5 cm	3,6 cm	0,5 cm
Temperatur ^{0} abs.		$\int_{-\infty}^{+\infty} N \, dr \cdot 10^{-12}$	
2030	2014	242	225
2063	2063	247	251
2039	2037	192	206

An den stark gefärbten Flammen, welche zur Bestimmung des D.-G. benutzt werden mußten, um sicher meßbare Natriummengen im Elektro-

filter bei erträglicher Versuchsdauer zu erhalten, waren die Drehungsmessungen ohne Schwierigkeiten durchzuführen. An den schwach gefärbten Flammen, die zur Vermeidung des Einflusses der Absorption bei der Messung der Ü.-W. benutzt werden mußten, ist dagegen eine Messung der Drehung mit den erreichbaren magnetischen Feldstärken nicht mehr möglich. Es wurde darum so vorgegangen, daß zunächst (Versuchsteil I) eine Flamme durch Zerstäuben einer sehr verdünnten Na_2CO_3-Lösung mit einem Volumengehalt c_I schwach gefärbt und die zur Bestimmung der Ü.-W. dienende Helligkeitsmessung ausgeführt wurde. Dann wurde (Versuchsteil II) die Lösung durch eine etwa 10^3mal konzentriertere mit dem Volumengehalt c_{II} vertauscht und die Drehungsmessung ausgeführt. Wenn die Flamme bei ungeänderter Gas- und Luftzufuhr konstant brennt und der Zerstäuber konstant und unabhängig von den Volumengehalten der Lösung arbeitet, muß für die Konzentration N_I und N_{II} in den Versuchsteilen I und II

$$\frac{N_I}{N_{II}} = \frac{c_I}{c_{II}}$$

gelten. Die Konstanz der Flamme und des Zerstäubers beim Austauschen der zerstäubten Lösung wurde zunächst durch umfangreiche Vorversuche sichergestellt. Um aber auch bei jedem einzelnen Versuch die Konstanz kontrollieren und die Größe etwa auftretender Abweichungen bestimmen zu können, wurde der Lösung I so viel K_2CO_3 zugesetzt, daß ihr Volumengehalt an K_2CO_3 ebenfalls c_{II} betrug. Die Zeitdauer der Versuchsteile I und II wurde gleich gewählt. Die Na_2CO_3-Menge p_{Na} und die K_2CO_3-Menge p_K, welche sich aus den im Elektrofilter aufgefangenen Salzmengen ergaben, mußten, da die im Versuchsteil I zerstäubte Natriummenge gegenüber der im Versuchsteil II zerstäubten vernachlässigt werden kann, gleich sein, wenn der Zerstäuber konstant gearbeitet hat. Ist das nicht der Fall, so muß

$$\frac{N_I}{N_{II}} = \frac{c_I}{c_{II}} \cdot \frac{p_K}{p_{Na}} \tag{9}$$

sein. Messungen, bei denen p_K und p_{Na} stark verschieden waren, wurden zur Bestimmung der Ü.-W. nicht benutzt, da in diesem Falle die erforderliche Konstanz der Temperatur, die nur im Versuchsteil II gemessen werden konnte, nicht genügend gesichert war. Nach Beseitigung aller Störungen, welche durch Niederschlagen und späteres Wiederverdampfen von Salz auf dem Brennerrost hervorgerufen wurden, blieben die Abweichungen des Verhältnisses p_K/p_{Na} von Eins kleiner als $\pm 6\%$. Diese Abweichungen waren wenig größer als der Fehler von $\pm 2{,}5\%$, mit dem sich p_K/p_{Na} aus der Analyse des Salzniederschlags im Elektrofilter ergab. Unter der plausiblen

Annahme, daß diese Abweichungen nur auf kleine Schwankungen des Zerstäubers zurückzuführen seien, wurde N_I aus N_{II} nach (9) berechnet.

Eine Schwierigkeit ergab der unvermeidliche kleine Natriumgehalt des K_2CO_3, der zur Folge hatte, daß auch eine reine K_2CO_3-Lösung vom Volumengehalt c_{II} schon einen Volumengehalt ε von Na_2CO_3 aufwies, der genügte, um *D*-Linien mit meßbarer Intensität zu geben, und gegenüber dem durch Zusatz von Na_2CO_3 herzustellenden Volumengehalt c_I nicht vernachlässigbar war. ε wurde auf folgendem Wege durch quantitative Spektralanalyse bestimmt. Der Versuchsteil I wurde in mehrere Unterteile Ia, Ib, ... geteilt, in denen der gleichen K_2CO_3-Lösung mit dem K_2CO_3-Volumengehalt c_{II} und dem unbekannten Na_2CO_3-Volumengehalt ε steigende Mengen Na_2CO_3 zugesetzt wurden, so daß die Volumengehalte an Na_2CO_3 $c_{Ia} + \varepsilon$, $c_{Ib} + \varepsilon$, ... betrugen. Trägt man die gemessenen Helligkeiten der *D*-Linien als Funktion der Volumengehalte $c_{Ia}, c_{Ib}, \ldots$ auf, so ergibt sich für kleine Volumengehalte mit guter Genauigkeit der nach (4) zu erwartende lineare Zusammenhang, aus dem sich durch Extrapolation auf die Helligkeit Null ε bestimmen läßt.

Der Zusatz von Kalium konnte schließlich deshalb nicht unbedenklich erscheinen, weil ältere Beobachtungen[1]) einen Einfluß einer Beimengung eines zweiten Salzes auf die Flamme anzuzeigen scheinen. Die Nachprüfung ergab, daß an der hier verwendeten Flamme jedenfalls kein meßbarer Effekt dieser Art auftrat (vgl. auch unten S. 160).

d) Die Messung der Umkehrtemperatur und der absoluten Helligkeit. Zur Messung der Umkehrtemperatur und der absoluten Helligkeit dienten zwei Wolframbandlampen, die durch Vergleich mit einer dritten Wolframbandlampe geeicht wurden, deren schwarze Temperatur für die mittlere Wellenlänge der *D*-Linien als Funktion der Stromstärke von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt war. Das horizontal liegende Band der zur Temperaturmessung dienenden Lampe wurde in die Mitte der Flamme abgebildet, weiter die Flammenmitte auf das horizontal liegende Band der zur Helligkeitsmessung dienenden Lampe, diese schließlich auf den Spalt eines Drei-Prismenspektrographen von Steinheil, der zur visuellen Beobachtung benutzt wurde. Zur Messung der Temperatur wurde die zur Helligkeitsmessung dienende Lampe aus dem Strahlengang herausgeklappt.

---

[1]) F. Kurlbaum u. G. Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 239, 1906; E. Bauer, Le Radium **6**, 110, 360, 1909; Thèses: Paris 1912; H. Kohn, Phys. ZS. **15**, 98, 1914.

Bei der zur Messung der absoluten Helligkeit gewählten Anordnung wird jede Emissionslinie der Flamme von dem kontinuierlichen Spektrum der zweiten Lampe durchschnitten. Die Kante des horizontal liegenden Wolframbandes trennt mit hinreichender Schärfe Linie und kontinuierliches Spektrum gleicher Wellenlänge, um durch Regulieren der Stromstärke in üblicher Weise auf Verschwinden der Trennungslinie einstellen zu können. Die gesamte in der Linie von einem cm^2 der Flamme pro Sekunde ausgestrahlte Energie wird dann

$$J = 8\pi E_\nu \, d\nu, \tag{10}$$

wenn E_ν das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers bei der schwarzen Temperatur der Bandlampe und $d\nu$ der Schwingungszahlenbereich ist, welcher der Spaltbreite des Spektrographen entspricht. Die meßbare veränderliche Spaltbreite wurde bei schwach gefärbten Flammen so groß gemacht, daß die beiden *D*-Linien sich überdeckten und die Summe ihrer Intensitäten gemessen wurde. Bei stark gefärbten Flammen konnten die beiden Linien einzeln gemessen werden. Die Helligkeit konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 8\%$ für die Einzelmessung im ungünstigsten Falle bestimmt werden; es wurden stets mindestens vier Einzelmessungen vorgenommen. Zur Kontrolle der Helligkeitsmessungen wurde das Emissionsvermögen der Hefnerkerze für die mittlere Wellenlänge der *D*-Linien gemessen. Es ergab sich der Wert $8{,}81 \cdot 10^8$ erg cm^{-3} sec^{-1} in guter Übereinstimmung mit dem aus den Messungen von Valentiner und Rössiger[1]) hervorgehenden Wert $8{,}75 \cdot 10^8$ erg cm^{-3} sec^{-1}.

Bei den stark gefärbten Flammen, welche zur Bestimmung des D.-G. dienten, bot die Messung der Umkehrtemperatur keine Schwierigkeit. Sie konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 7^0$ für die Einzelmessung bestimmt werden; die angegebenen Temperaturen sind stets Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen. An den schwach gefärbten Flammen mit vernachlässigbar kleiner Absorption, welche zur Messung der Ü.-W. benutzt werden mußten, war eine Messung der Umkehrtemperatur natürlich nicht möglich. Es wurde deshalb bei diesen Messungen nach Beendigung der Helligkeitsmessung die Temperatur im Versuchsteil II an der stark gefärbten Flamme gemessen, welche zur Bestimmung der Konzentration der freien Natriumatome benutzt wurde (vgl. oben S. 154). Dies Verfahren war erlaubt, nachdem durch die oben erwähnten Vorversuche sichergestellt war, daß der Zerstäuber über den Lösungswechsel hinweg und unabhängig von der Konzentration der Lösung konstant arbeitete.

---

[1]) S. Valentiner u. M. Rössiger, Ann. d. Phys. **76**, 785, 1925.

4. Die Übergangswahrscheinlichkeit der D-Linien.

Die Ergebnisse der Versuche, welche zur Bestimmung der Ü.-W. dienten, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Angegeben sind für die drei Versuchsreihen die Umkehrtemperatur, die gemessene Gesamtintensität der Linien, und die aus der gemessenen Konzentration N der freien Atome und der Umkehrtemperatur berechnete Konzentration N_k der angeregten Atome im Zustand $^2P_{1/2}$. Innerhalb jeder Versuchsreihe sind die Messungen nach wachsender Natriumkonzentration angeordnet. Der erste Versuch jeder Reihe ist mit K_2CO_3-Lösung ohne Na_2CO_3-Zusatz ausgeführt. Die zugehörige Konzentration der freien Natriumatome ist auf dem oben (S. 155) angegebenen Wege bestimmt worden. Die letzte Spalte der Tabelle 2 enthält die nach (4) berechneten Werte der Ü.-W. In Fig. 1 ist die in den *D*-Linien ausgestrahlte Energie als Funktion der Konzentration der angeregten Natriumatome aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade, deren Neigung nach (4) der Ü.-W. proportional ist, entspricht dem Mittelwert $7{,}24 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{sec}^{-1}$, um den die in Tabelle 2 angegebenen Einzelwerte der Ü.-W. mit einer mittleren Abweichung von $\pm 6\%$ streuen.

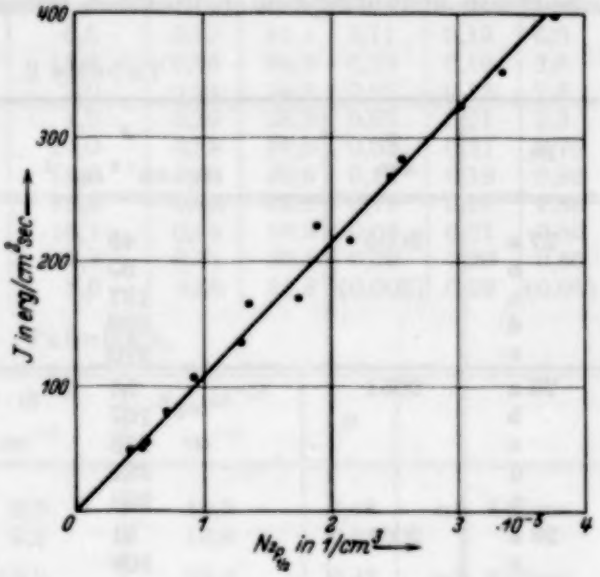


Fig. 1.

An den Werten der Helligkeit und also auch der Ü.-W. ist streng genommen noch eine Korrektion anzubringen, welche der Selbstabsorption in der Flamme Rechnung trägt. Eine Abschätzung der Selbstabsorption ergibt, daß, wenn die Linien nur die durch den Doppler-Effekt bedingte Breite hätten, bei der am stärksten gefärbten Flamme in Tabelle 2 die Helligkeit und also auch die Ü.-W. um 14% zu vergrößern wären. In Wirklichkeit sind die Linien durch Druckverbreiterung nach den in § 6 mitgeteilten Messungen wesentlich breiter. Für die am stärksten gefärbte Flamme wird mit den gemessenen Werten der Halbweite die Korrektion kleiner als 1%. Dementsprechend ist in der Tat auch bei den größten Werten der Helligkeit in Fig. 1 keine systematische Abweichung von einem linearen Zusammenhang und dementsprechend bei den in Tabelle 2 an-

gegebenen Werten der Ü.-W. keine systematische Abnahme mit wachsender Helligkeit zu erkennen, in der sich das Auftreten einer merklichen Selbstabsorption zeigen würde. Das ist als Beweis anzusehen, daß die für Selbstabsorption anzubringende Korrektion unmerklich klein ist.

Tabelle 2.

Nr.	T abs.	J erg · cm^{-2} sec^{-1}	$N_k \cdot 10^{-5}$ cm^{-3}	$A_D \cdot 10^{-7}$ sec^{-1}
27 a	2065	48	0,42	7,63
b		80	0,71	7,48
c		137	1,30	7,05
d		229	1,88	8,12
e		270	2,47	7,31
23 a	2051	54	0.54	6,65
b		167	1,35	8,25
c		218	2,15	6,75
d		321	3,02	7,08
e		398	3,77	7,05
26 a	2061	51	0,51	6,71
b		108	0.92	7,80
c		171	1,74	6,56
d		284	2,56	7,40
e		353	3,37	6,97

Danach ergeben die vorliegenden Messungen für die Ü.-W. der D-Linien den Wert $7{,}2 \pm 0{,}4 \cdot 10^7$ sec^{-1}. Dieser Wert steht in bester Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden gemessenen Werten[1]).

5. Der Dissoziationsgrad von Natriumsalz in der Flamme.

Das Verhältnis der Konzentration der freien Natriumatome zur Konzentration sämtlicher Natriumatome ergibt den D.-G. In Fig. 2 sind alle Werte des D.-G. als Funktion der zugehörigen Umkehrtemperatur eingetragen. In den Tabellen 3, 4 und 5 ist außer dem D.-G. die Temperatur, die Geschwindigkeit der Flammengase, die Konzentration der freien Natriumatome und die Gesamtkonzentration angegeben. Die in Tabelle 3 (+ in Fig. 2) und Tabelle 4 (× in Fig. 2) aufgeführten Werte sind mit Mekerrost gemessen. Bei den in Tabelle 5 zusammengestellten Werten (. in Fig. 2) war der Mekerrost durch ein engmaschiges Kupferdrahtnetz ersetzt. Die Werte des D.-G. sind sämtlich kleiner als Eins, eine einfache Temperaturabhängigkeit ist jedoch höchstens andeutungsweise zu erkennen. In dem

[1]) Vgl. eine demnächst erscheinende Zusammenfassung auf Grund von Neuberechnungen von R. Minkowski.

Tabelle 3.

Nr.	T abs.	v m · sec^{-1}	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	$N_{ges}\,10^{-13}$ cm^{-3}	D	Vol.-% Gas	p_{H_2} atm	p_{H_2O} atm	K_p
1	1882	2,6	1,49	6,8	0,22	31,4	0,11	0,19	6,0
2	1913	2,4	5,5	15,2	0,36	34,5	0,15	0,18	3,8
4	1927	3,3	2,38	7,0	0,34	44,2	0,27	0,13	7,8
5	1947	4,9	1,77	4,9	0,36	28,3	0,07	0,21	2,3
6	2010	4,3	8,14	14,0	0,58	27,0	0,05	0,21	0,78
7	2010	4,7	8,9	12,9	0,69	32,6	0,12	0,19	0,82
8	2043	6,5	9,5	19,9	0,48	32,0	0,11	0,19	1,88
9	2091	7,9	10,5	16,1	0,65	28,9	0,07	0,21	0,69
10	2092	6,5	5,5	7,8	0,71	30,1	0,09	0,20	0,60
11	2122	5,1	7,4	8,6	0,86	21,8	(0,005)	0,22	(0,05)

Tabelle 4.

Nr.	T abs.	v m · sec^{-1}	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	$N_{ges}\,10^{-13}$ cm^{-3}	D	
12 a	1997	4,3	9,3	19,3	0,48	mit Kalium
b	1995	4,4	9,7	18,8	0,52	
13 a	2007	3,7	10,9	23,0	0,47	mit Kalium
b	2009	3,9	11,7	27,1	0,43	
14 a	2036	5,7	6,8	14,1	0,49	mit Kalium
b	2034	5,7	9,2	20,6	0,45	
15 a	2050	4,7	5,2	13,5	0,39	mit Kalium
b	2057	7,1	5,2	10,9	0,48	
16 a	2056	7,0	3,4	6,4	0,53	mit Kalium
b	2051	7,0	3,5	6,4	0,56	
17 a	2053	7,7	1,44	2,00	0,72	mit Kalium
b	2051	7,7	1,47	2,14	0,69	
18 a	2073	7,1	4,3	10,0	0,43	mit Kalium
b	2075	7,0	4,9	10,6	0,46	

Tabelle 5.

Nr.	T abs.	v m · sec^{-1}	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	$N_{ges}\,10^{-13}$ cm^{-3}	D
19	1989	5,1	4,9	11,3	0,44
20	2019	4,9	4,4	10,8	0,41
21	2023	5,0	3,1	9,1	0,34
22	2046	6,5	5,1	13,0	0,39
23	2051	5,2	2,46	6,3	0,39
24	2057	6,4	3,5	6,9	0,51
25	2057	4,3	2,90	7,7	0,38
26	2061	4,9	2,45	6,8	0,36
27	2065	5,0	1,56	5,2	0,30
28	2076	4,6	2,67	6,9	0,39
29	2077	4,5	2,31	6,4	0,36
30	2085	6,3	5,2	16,3	0,32

Temperaturgebiet zwischen 2000 und 2100° abs., in dem die meisten und zuverlässigsten Messungen vorliegen, streuen die gemessenen Werte des D.-G. zwischen 0,3 und 0,7.

Der größte Fehler der gemessenen Werte sollte etwa $\pm$ 20% betragen, entsprechend Fehlern von $\pm$ 10% der Geschwindigkeit, $\pm$ 5% der Konzentration der freien Atome und $\pm$ 5% in der im Elektrofilter aufgefangenen

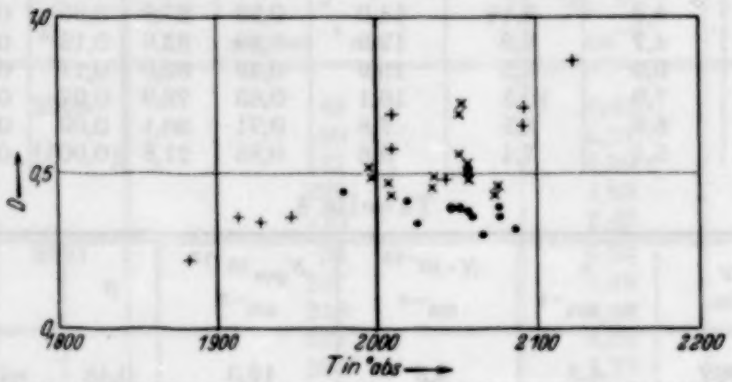


Fig. 2. + Tabelle 3: Mekerbrenner; × Tabelle 4: Mekerbrenner; ● Tabelle 5: Drahtnetz.

Natriummenge. Daß diese Abschätzung nicht etwa zu optimistisch ist, zeigen Versuche, bei denen möglichst bald, zum Teil unmittelbar aufeinanderfolgend an derselben Flamme zwei vollkommen unabhängige Messungen des D.-G. durchgeführt wurden. Diese Versuche wurden in erster Linie durchgeführt, um festzustellen, ob eine Beeinflussung des D.-G. durch Zusatz von Kalium stattfindet. Bei der einen Messung wurde reine Na_2CO_3-Lösung zerstäubt, bei der unmittelbar folgenden oder vorhergehenden Messung eine Lösung mit demselben Volumengehalt an Na_2CO_3 mit Zusatz von K_2CO_3. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 4 angegeben. Die größte Abweichung zwischen zwei Messungen eines Paares beträgt 23%; in diesem Falle deutet die Verschiedenheit der Temperatur und der Geschwindigkeit auf eine Veränderung der Flamme zwischen beiden Messungen hin. Die mittlere Abweichung ist 9% in guter Übereinstimmung mit der zu erwartenden Meßgenauigkeit. Diese Messungen zeigen zunächst das Fehlen einer merklichen Beeinflussung des D.-G. durch die Kaliumbeimengung, die nach diesen Messungen jedenfalls kleiner als einige Prozent der gemessenen Werte ist. Weiter zeigt die befriedigende Übereinstimmung der beiden Messungen eines Paares, daß die große Streuung der Werte in Fig. 2 nicht als Folge zufälliger Fehler aufgefaßt werden kann, sondern als reell anzusehen ist.

Die wahrscheinlichste Vermutung über die Erzeugung der freien Natriumatome in der Flamme ist, daß das der Flamme zugeführte Na_2CO_3 —

ebenso wie NaCl und alle Natriumverbindungen mit flammenfremden Anionen oder mit mehr als einem Natriumatom — in der Flamme in NaOH übergeht [1]). Die Verbindung NaOH dissoziiert dann gemäß der Reaktion $NaOH + {}^1/_2 H_2 = Na + H_2O - 38{,}3$ cal. Entsprechend dieser Auffassung muß nicht das gemessene Verhältnis der Partialdrucke $D = \frac{p_{Na}}{p_{Na} + p_{NaOH}}$ eine einfache Temperaturabhängigkeit zeigen, sondern die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{NaOH} \cdot p_{H_2}^{1/2}}{p_{Na} \cdot p_{H_2O}}. \qquad (11)$$

Macht man entsprechend den Untersuchungen von Haber [2]) die Annahme, daß das Wassergasgleichgewicht $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ in der Flamme erfüllt ist, und nimmt man ferner an, daß auch die Teilgleichgewichte $H_2O = H_2 + {}^1/_2 O_2$ und $CO_2 = CO + {}^1/_2 O_2$ erfüllt sind, so lassen sich die Partialdrucke p_{H_2} und p_{H_2O} bei bekannter Zusammensetzung des Luftgasgemisches berechnen. Leider war es, wie oben (S. 149) erwähnt, nur bei einem Teil der Versuche möglich, diese Zusammensetzung zu messen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 2 als + eingezeichnet und in Tabelle 3 aufgeführt, in der außerdem der Gasgehalt in Volumprozenten des Gasluftgemisches, die daraus in der angegebenen Weise berechneten Werte [3]) von p_{H_2} und p_{H_2O} in Atmosphären und die damit folgenden Werte von K_p angegeben sind. In Fig. 3 sind die Werte von $\log K_p$ als Funktion der reziproken Temperatur eingezeichnet. Die Länge der Striche gibt die Fehlergrenzen an, welche sich aus den oben aufgeführten mittleren Fehlern der gemessenen Verhältnisse $p_{Na}/p_{Na} + p_{NaOH}$ ergeben; nahe bei Eins liegende Werte des D.-G. ergeben naturgemäß sehr große Fehler für das in K_p eingehende

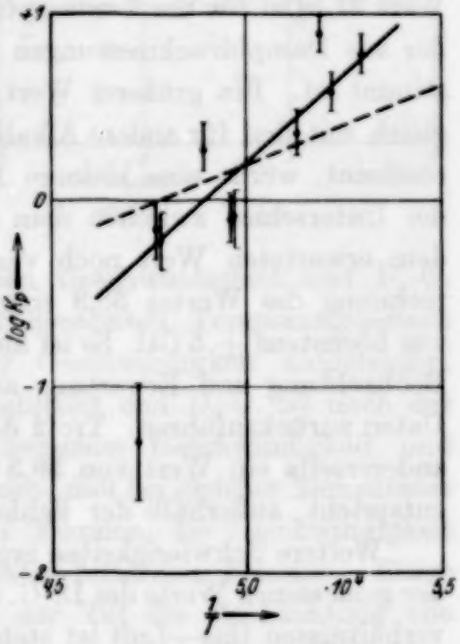


Fig. 3.

[1]) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ann. d. Phys. **89**, 298, 1928. — [2]) F. Haber, ZS. f. anorg. Chem. **38**, 5, 1904. — [3]) Die erforderlichen Werte für die Gleichgewichtskonstante des Wassergas- und des Wassergleichgewichts wurden Interpolationsformeln entnommen (Intern. Crit. Tabl. VII, S. 231 u. 243), welche die vorliegenden Messungen in dem fraglichen Temperaturintervall gut wiedergeben.

Verhältnis p_{Na}/p_{NaOH}. Fig. 3 zeigt, daß eine glatte Temperaturabhängigkeit der erhaltenen Werte von K_p nur mit einer die Fehlergrenzen übersteigenden Streuung festzulegen ist, und zwar auch wenn der sehr unsichere Wert Nr. 11 in Tabelle 3 außer Betracht gelassen wird. Eine einigermaßen genaue Bestimmung der Temperaturabhängigkeit stößt deshalb auf Schwierigkeiten. Die eingezeichnete Gerade entspricht dem Zusammenhang

$$\log K_p = \frac{85\,000}{4{,}57\,T} - 8{,}90, \qquad (12)$$

aus der sich eine Reaktionswärme von 85 Cal ergibt. Dieser Wert ist beträchtlich größer als der aus thermochemischen Daten folgende Wert 38 Cal. Bei der Berechnung dieses Wertes besteht allerdings eine gewisse Unsicherheit, da die spezifische Wärme von NaOH-Dampf nicht bekannt ist, deren Kenntnis für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme aus thermochemischen Daten notwendig ist. Außerdem erscheint es fraglich, ob der in die Berechnung der Reaktionswärme eingehende Wert 31,5 Cal für die Verdampfungswärme des NaOH sehr zuverlässig ist, der aus Dampfdruckmessungen von v. Wartenberg und Albrecht[1]) bestimmt ist. Ein größerer Wert für die Verdampfungswärme, der im Vergleich mit den für andere Alkalisalze gefundenen Werten nicht unplausibel erscheint, würde eine kleinere Reaktionswärme ergeben. Dadurch würde der Unterschied zwischen dem aus den Beobachtungen hergeleiteten und dem erwarteten Wert noch vergrößert werden. Die übrigen in die Berechnung des Wertes 38,3 eingehenden Daten ergeben eine Unsicherheit von höchstens $\pm$ 5 Cal. Es ist also nicht möglich, den Widerspruch zwischen Beobachtung und Erwartung auf die Unsicherheit der thermochemischen Daten zurückzuführen. Trotz der großen Streuung der Werte von K_p liegt andererseits ein Wert von 38,3 Cal, dem die gestrichelte Gerade in Fig. 3 entspricht, außerhalb der Fehlergrenzen.

Weitere Schwierigkeiten ergeben sich bei dem Versuch, die Gesamtheit der gemessenen Werte des D.-G. zu verstehen. Bei den benutzten Mischungsverhältnissen Gas—Luft ist stets Gas im Überschuß vorhanden. Es findet also stets unvollständige Verbrennung des H_2 statt, und die thermische Dissoziation von H_2O, die stark temperaturabhängig ist, liefert — mit Ausnahme des Versuchs 11 in Tabelle 3 — keinen merklichen Beitrag zum Partialdruck des H_2. Das hat infolge der schwachen Temperaturabhängigkeit des Wassergasgleichgewichts zur Folge, daß die Größe von p_{H_2}, p_{H_2O}

[1]) H. v. Wartenberg u. Th. Albrecht, ZS. f. Elektrochem. **27**, 162, 1921. Die Messungen des Dampfdruckes bei NaOH stießen auf Schwierigkeiten und ergaben unsicherere Werte als bei anderen Alkalisalzen.

und $p_{H_2}^{1/2}/p_{H_2O}$ in erster Näherung nur von der Zusammensetzung des Gasluftgemisches und nicht von der Temperatur abhängt, wie auch ein Vergleich der in Tabelle 3 angegebenen Werte des Gasgehalts und von $p_{H_2}^{1/2}/p_{H_2O}$ zeigt. Versucht man nun unter der Annahme thermischen Gleichgewichts die Streuung sämtlicher gemessenen Werte des D.-G. in Fig. 2 zu verstehen, so ist das Auftreten verschiedener D.-G. bei derselben Temperatur offenbar darauf zurückzuführen, daß verschiedene Flammen bei gleicher Temperatur verschiedene Mischungsverhältnisse Gas—Luft aufweisen müssen. Flammen mit kleinem D.-G. müssen relativ kleine Werte von $p_{H_2}^{1/2}/p_{H_2O}$ aufweisen, also verhältnismäßig luftreich sein. Nun sollten luftreichere Flammen, die vollständigere Verbrennung ergeben, höhere Temperaturen als luftärmere Flammen zeigen. Wenn die gleiche Temperatur mit verschiedenen Mischungsverhältnissen erzeugt wird, so muß der luftreicheren Flamme relativ mehr Wärme entzogen werden. Betrachtet man nun z. B. die Messungen, welche in dem hinreichend kleinen Temperaturbereich 2050 ± 30^0 abs. liegen, so zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und D.-G. In Fig. 4 sind für alle Versuche in dem genannten Temperaturbereich die gemessenen D.-G. als Funktion der Geschwindigkeit aufgetragen. Dieser Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und D.-G. ist nach der obigen Überlegung als Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Mischungsverhältnis in dem Sinne aufzufassen, daß bei gleicher Temperatur bei kleinem D.-G., also relativ luftreicher Flamme, die Geschwindigkeit kleiner ist als bei großem D.-G., also relativ luftarmer Flamme. Einen entsprechenden Zusammenhang ergibt in der Tat die Beobachtung von Griffiths und Awbury[1]), daß bei konstantem Mischungsverhältnis ein Anwachsen der Temperatur bis zu einem Grenzwert stattfindet, wenn die pro Zeiteinheit verbrannte Gasmenge, d. h. die Geschwindigkeit, vergrößert wird. Weiter ist von Jones[2]) und Mitarbeitern bei Annäherung der inneren Verbrennungszone an den Brennerrost Temperaturerniedrigung gefunden

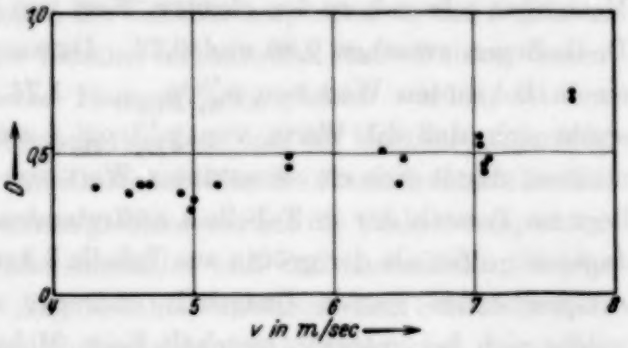


Fig. 4.

[1]) E. Griffiths u. J. H. Awbury, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 401, 1929. — [2]) G. W. Jones, B. Lewis, J. B. Friauf, S. St. J. Perrott, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 869, 1931.

worden. Da die Verbrennungsgeschwindigkeit des luftreichen Gemisches größer ist als die der luftarmen Gemische, muß die Verbrennungszone der langsamen luftreichen Flamme näher am Brennerrost liegen als die der schnelleren luftarmen Flamme. Die Erzeugung der gleichen Temperatur mit verschiedenen Mischungsverhältnissen könnte also auf den Wärmeentzug durch den Brennerrost zurückzuführen sein, der um so größer sein wird, je näher die Verbrennungszone am Brennerrost liegt. Danach erscheint die Streuung der Werte in Fig. 2 zunächst qualitativ verständlich. Schwierigkeiten, welche vermutlich mit der Streuung der Werte von K_p in Fig. 3 zusammenhängen, ergeben sich jedoch, wenn man die Größe der Streuung zu verstehen sucht.

Im thermischen Gleichgewicht müßten alle in Fig. 4 eingetragenen Messungen sehr nahezu den gleichen Wert von K_p ergeben. Die gemessenen D.-G. liegen zwischen 0,30 und 0,72. Daraus und aus dem bei 2043° bei einem bekannten Wert von $p_{H_2}^{1/2}/p_{H_2O} = 1{,}74$ gemessenen D.-G. von 0,48 ergibt sich, daß die Werte von $p_{H_2}^{1\cdot2}/p_{H_2O}$ zwischen 0,81 und 4,83 liegen müßten, damit sich ein konstanter Wert von K_p ergäbe. Der Wert 0,81 liegt im Bereich der in Tabelle 3 auftretenden Werte. Der Wert 4,83 ist dagegen größer als der größte aus Tabelle 3 hervorgehende Wert. Bei dem entsprechenden großen Gasgehalt erstreckt sich die Verbrennungszone, welche sich bei großem Gasgehalt beim Mekerbrenner vom Rost abhebt und die Kegelform wie beim Bunsenbrenner annimmt, jedenfalls bis an die Meßstelle oder bei der sehr hohen Geschwindigkeit noch höher hinauf. Aus diesem Grunde konnte nämlich in der Versuchsreihe der Tabelle 3 keine gasreichere Flamme benutzt werden als Nr. 4 mit dem Wert 4,04 von $p_{H_2}^{1/2}/p_{H_2O}$. Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich bei anderen Temperaturen. Unter der Annahme der Dissoziation von NaOH im thermischen Gleichgewicht läßt sich also der Streuungsbereich des gemessenen D.-G. nicht mit dem bei der benutzten Versuchsanordnung möglichen Bereich der Mischungsverhältnisse in Einklang bringen.

Die Ergebnisse der Messungen des D.-G. legen deshalb die Vermutung nahe, daß die Erzeugung freier Natriumatome nicht auf die Dissoziation von NaOH im thermischen Gleichgewicht zurückzuführen ist, sondern entweder auf die Dissoziation einer anderen, in der Flamme stabileren Verbindung oder auf Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht. Eine andere unter normalen Bedingungen beständige Natriumverbindung als NaOH dürfte, soweit sich übersehen läßt, nicht in Frage kommen. Weder die Ergebnisse der vorliegenden Versuche, noch die anderer Untersuchungen geben einen Anhalt dafür, daß eine Deutung der Versuchsresultate unter

der Annahme thermischer Dissoziation einer nur in der Flamme beständigen Verbindung möglich ist, sie sprechen aber auch nicht dagegen. Die Frage nach der Zulässigkeit einer solchen Erklärung soll deshalb offengelassen werden. Als zweite Deutungsmöglichkeit kommt in Frage, daß zwar die Dissoziation von NaOH die freien Natriumatome liefert, daß aber Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht eine merkliche Rolle spielen. Zur Erklärung der besprochenen Schwierigkeiten müßte angenommen werden, daß die Größe dieser Abweichungen von der Geschwindigkeit, vom Mischungsverhältnis und vielleicht auch vom Abstand der Verbrennungszone vom Brennerrost abhängt. Die Annahme von Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht findet eine gewisse Stütze in anderen Beobachtungen, auf die zunächst hingewiesen werden soll.

Durch gleichzeitige Messungen der Umkehrtemperatur an den *D*-Linien und der Temperatur eines in der Flamme befindlichen Platindrahtes, dessen Wärmeverluste durch elektrische Heizung ausgeglichen wurden, ist bekanntlich von H. Kohn[1]) festgestellt worden, daß die Umkehrtemperatur mit der wahren Temperatur in unmittelbarer Nähe des Platindrahtes übereinstimmt. Daraus wird im allgemeinen geschlossen, daß die Umkehrtemperatur mit der wahren Temperatur übereinstimmt und daß thermisches Gleichgewicht herrscht. In dieser Allgemeinheit erscheint der Schluß jedoch nicht berechtigt. Es wird nämlich beobachtet, daß auch dann, wenn der Platindraht auf die Temperatur der Flamme nachgeheizt ist, die Umkehrtemperatur in der Nähe des Drahtes nicht mit der in der gleichen Flamme ohne Draht oder in kleinem Abstand vom Draht gemessenen übereinstimmt. Es findet also eine Störung der Flamme durch den Draht statt, auch wenn dieser durch Nachheizen auf die Temperatur der Flamme gebracht ist. Griffiths und Awbury (l.c.), die anscheinend ohne Kenntnis der Untersuchung von H. Kohn ähnliche Messungen ausgeführt und ebenfalls die Übereinstimmung der Umkehrtemperatur und der Temperatur des nachgeheizten Platindrahtes festgestellt haben, berichten allerdings über eine derartige Störung nicht. Es erscheint aber fraglich, ob bei der dort benutzten Gesamtfärbung der Flamme, bei der die Inhomogenität der Flamme eine wesentliche Rolle spielt[2]), die gleiche Zuverlässigkeit zu erzielen ist, wie bei der von H. Kohn benutzten Färbung einer begrenzten Flammenzone. Der Schluß, daß die Umkehrtemperatur schlechthin mit der wahren Temperatur der Flamme identisch ist und daß die Lichtemission eines in der Flamme leuchtenden Metalldampfes auf reine Temperatur-

[1]) H. Kohn, Ann. d. Phys. **44**, 749, 1914; Dissertation Breslau 1913. — [2]) H. Kohn, Phys. ZS. **15**, 98, 1914.

strahlung zurückzuführen ist, gilt nach der sorgfältigen Untersuchung von H. Kohn jedenfalls nur für die unmittelbare Umgebung des Platindrahtes. Die Annahme, daß in der freien Flamme kein vollständiges thermisches Gleichgewicht herrscht und daß die Störung der Flamme durch den Draht darin besteht, daß etwa durch eine Wandreaktion an seiner Oberfläche eine Annäherung an das thermische Gleichgewicht hervorgerufen wird, steht also mit den Beobachtungen jedenfalls nicht in Widerspruch. Das Auftreten der Radikale Hydroxyl, Methin und Dicarbon und von freien H-Atomen als Zwischenprodukte im inneren Kegel[1]) legt den Gedanken nahe, daß die Abweichungen vom Gleichgewicht darin bestehen, daß solche Zwischenprodukte in den Flammengasen im Überschuß vorhanden sind. Man wird dabei vor allem an freie H-Atome denken, von denen nachgewiesen ist, daß sie sich an einer festen Wand leichter wieder vereinigen als im Gas.

Für die Auffassung, daß das aus der inneren Verbrennungszone austretende Gasgemisch nicht vollständig im thermischen Gleichgewicht ist, können als Stütze einige Ergebnisse der Untersuchungen von David[2]) herangezogen werden. Im Zusammenhang mit den erwähnten Untersuchungen von H. Kohn scheint vor allem die Feststellung von Interesse, daß die an Flammen aus sehr luftarmen Gemischen mit CO oder Kohlenwasserstoffen gemessenen Umkehrtemperaturen[3]) höher sind als die aus den Reaktionswärmen berechneten höchstmöglichen Temperaturen. Mit wachsendem Luftgehalt ändert sich die an CO-Flammen gemessene Umkehrtemperatur nur wenig und sinkt unter die berechnete Maximaltemperatur. Sie nähert sich bei einem CO-Gehalt von 30% bis auf etwa 70° der Temperatur, die mit einem nicht nachgeheizten sehr dünnen Platindraht bei der Verbrennung im geschlossenen Gefäß gefunden wird und die stets niedriger ist als die berechnete Maximaltemperatur und die Umkehrtemperatur. Bei diesem Gemisch ist dann offenbar die Umkehrtemperatur höchstens wenig größer als die wahre Temperatur, ähnlich wie bei den erwähnten Messungen an der Leuchtgas—Luftflamme. Danach erscheint es möglich, daß die Übereinstimmung zwischen der Umkehrtemperatur in der ungestörten Flamme und der mit dem nachgeheizten Draht gemessenen Temperatur bei H. Kohn sowie Griffiths und Awbury nur zufällig, nämlich für die dort benutzten Gas—Luftgemische, verhältnismäßig gut ist, daß aber viel-

[1]) F. Haber u. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. (A) **137**, 263, 1928; F. Haber, ZS. f. angew. Chem. **42**, 745, 1929. — [2]) W. T. David, Nature **134**, 663, 743, 1934; Phil. Mag. **17**, 172, 1934; **18**, 228, 1934; Engineer. 1. June 1934; ebenda 2. November 1934. — [3]) G. W. Jones, B. Lewis, H. Seaman, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 3992, 1931; O. C. de C. Ellis u. E. Morgan, Trans. Farad. Soc. **28**, 826, 1932.

leicht andere Gemische größere Abweichungen zeigen könnten. Auf das Auftreten von Wandreaktionen am Platindraht, in denen die Ursache der Störung der Flamme bei H. Kohn gesehen werden könnte, deutet die Beobachtung von David hin, daß die mit nicht nachgeheiztem Platindraht gemessenen Temperaturen bei der Verbrennung von Wasserstoff-luftgemischen mit weniger als 14% Wasserstoff im geschlossenen Gefäß wesentlich höher als die berechneten Maximaltemperaturen sind. Dies ist offenbar durch die Abgabe von Reaktionswärme an den Platindraht zu erklären, die in diesem Falle mindestens zum Teil zweifellos auf die Wiedervereinigung von Wasserstoffatomen am Draht zurückzuführen ist.

Die eben erwähnten Beobachtungen scheinen eine Stütze für die Annahme zu bieten, daß die Ergebnisse der hier mitgeteilten Messungen des D.-G. so zu deuten sind, daß in dem Gasgemisch, das sich in der Verbrennungszone sicher nicht im thermischen Gleichgewicht befindet, in der Zeit von rund 10^{-2} sec, die zum Durchströmen der Strecke von der Verbrennungszone bis zur Meßstelle benötigt wird, das thermische Gleichgewicht noch nicht einstellt. Die bestehenbleibenden Abweichungen werden bei größerer Geschwindigkeit stärker sein. Sie werden außerdem von der Zusammensetzung des Gemisches abhängen. Sichere Schlüsse über die Art der Abweichungen vom Gleichgewicht sind nicht möglich. Zur Deutung der Beobachtungen über den D.-G. muß jedenfalls das Auftreten von Natriumatomen in anderer — vermutlich größerer — Menge angenommen werden, als es dem thermischen Gleichgewicht entspricht. An der Oberfläche eines in der Flamme befindlichen festen Körpers und bei genügender Annäherung der Verbrennungszone an den Rost des Brenners vielleicht auch dort muß das Stattfinden einer Annäherung an das Gleichgewicht angenommen werden. Ein Einfluß des Brennerrostes, der schon von Jones[1]) vermutet worden ist, könnte dadurch zustande kommen, daß bei genügend kleinem Abstand von Verbrennungszone und Brennerrost ein Teil der in der Verbrennungszone im Überschuß gebildeten Zwischenprodukte, der sich durch Diffusion entgegen dem Gasstrom bewegt, den Brennerrost erreichen kann. Wenn wirklich außer der Strömungsgeschwindigkeit und der Zusammensetzung des Gasgemisches auch eine solche Wirkung des Brennerrostes von Einfluß auf den Zustand der Flamme ist, so würde dies wieder für die Mitwirkung freier Wasserstoffatome sprechen, deren Diffusionsgeschwindigkeit besonders groß ist und die durch die Austauschreaktion $NaOH + H = Na + H_2O$ besonders leicht freie Natriumatome erzeugen können.

[1]) G. W. Jones, B. Lewis, J. B. Friauf, S. St. J. Perrott, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 869, 1931.

Unter den vorgeschlagenen Annahmen kann die Abhängigkeit des beobachteten D.-G. von der Geschwindigkeit bei konstanter Temperatur, soweit sie nicht schon als Folge der verschiedenen Mischungsverhältnisse auftritt, dadurch erklärt werden, daß bei relativ luftreichen langsamen Flammen die Abweichungen vom Gleichgewicht von vornherein verhältnismäßig klein sind und außerdem vielleicht die Diffusion aus der Verbrennungszone an den Brennerrost eine größere Rolle spielt als bei relativ luftarmen schnellen Flammen. Es würden dann bei langsameren Flammen kleinere D.-G. gemessen werden, die dem Gleichgewichtszustand näher liegen. Weiter folgt aus den hier gemachten Annahmen, daß bei den schnellen Flammen höherer Temperatur die Abweichungen vom Gleichgewicht besonders stark sind. Hier würde also der D.-G. besonders stark vom Gleichgewicht abweichende zu große Werte erhalten. Die festgestellte zu starke Temperaturabhängigkeit der aus den gemessenen D.-G. berechneten Gleichgewichtskonstante würde sich dann deshalb ergeben, weil bei den schnelleren Flammen höherer Temperatur in Tabelle 13 die Abweichungen vom Gleichgewicht größer sind als bei den langsameren Flammen niedrigerer Temperatur.

6. Die Halbweite der D-Linien der Flamme.

Aus Messungen der emittierten Intensität an stark gefärbten Flammen kann man zu Aussagen über die Halbweite der Linien gelangen. Es ist dazu notwendig, Annahmen über die Intensitätsverteilung in den Linien zu machen. Die Intensitätsverteilung der Linien in der Flamme wird bedingt durch die gleichzeitige Wirkung von Doppler-Effekt und Druckverbreiterung. Nimmt man an, daß die Intensitätsverteilung in einer druckverbreiterten Linie die aus der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung folgende ist, so erhält die Linie bei gleichzeitiger Wirkung von Doppler-Effekt und Stoßdämpfung die von Voigt[1]) und Reiche[2]) berechnete Intensitätsverteilung. In diesem Falle ist in weit von der Mitte entfernten Teilen der Linie die Intensitätsverteilung immer die gleiche wie bei völliger Abwesenheit des Doppler-Effekts. Nur in der Umgebung der Linienmitte macht sich der Einfluß des Doppler-Effekts geltend[3]). Infolge der Wirkung der Selbstabsorption trägt bei kleiner optischer Dicke nur die unmittelbare Umgebung der Linienmitte, bei wachsender optischer Dicke aber in steigendem Maße überwiegend der Rand zur beobachteten Gesamtintensität bei. Infolgedessen ist auch bei Überwiegen des Doppler-Effekts die Ab-

[1]) W. Voigt, Münch. Ber. 1912, S. 603. — [2]) F. Reiche, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 3, 1913. — [3]) F. Reiche, l. c. S. 7; R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.

hängigkeit der gesamten in den Linien ausgestrahlten Intensität von der optischen Dicke nur dann merklich vom Doppler-Effekt abhängig, wenn die optische Dicke klein ist. Bei genügend großer optischer Dicke dagegen ergibt sich schließlich immer der gleiche Zusammenhang zwischen optischer Dicke und Gesamtintensität, wie bei alleiniger Wirkung der Stoßdämpfung. Es wird dann[1])

$$J = E_\nu \cdot \frac{c}{2\pi\nu}\sqrt{\frac{1}{2}\,\frac{g_k}{g_i}\,A_i^k \cdot N\,l\,\gamma}, \tag{13}$$

wenn γ die Halbweite der Stoßdämpfung bedeutet und E_ν das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers ist, dessen Temperatur gleich der Umkehrtemperatur der Flamme ist. Aus (13) folgt in Übereinstimmung mit den Messungen von Gouy (l. c.) und späteren ähnlichen Untersuchungen, daß die Gesamtintensität der Wurzel aus der optischen Dicke proportional ist. Ist also die optische Dicke so groß, daß das „Wurzelgesetz" (13) gilt, so kann nach (13) die Halbweite γ der Druckverbreiterung bestimmt werden. Auf ähnlichem Wege ist zuerst von Ladenburg und Senftleben[2]) ein Wert für die Halbweite der *D*-Linien in der Flamme hergeleitet worden. Es bedarf kaum der Bemerkung, daß die so gewonnenen Werte nur orientierende Bedeutung haben. Die wahre Intensitätsverteilung druckverbreiterter Linien ist bekanntlich nicht die aus der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung folgende. Die Linien sind in Wirklichkeit unsymmetrisch. Die Angabe einer Halbweite kann also den Intensitätsverlauf in jedem Falle nur sehr oberflächlich charakterisieren. Andererseits erschien es angesichts des völligen Fehlens von direkten Messungen der Intensitätsverteilung von Linien in der Flamme angebracht, die Werte der Halbweite nach (13) zu berechnen, da alle erforderlichen Messungen ohnehin im Laufe der Bestimmung des D.-G. und der Ü.-W. ausgeführt wurden.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt, in der außerdem die Konzentration der freien Atome, der D.-G. und die Temperatur angegeben ist. Die Werte der Halbweite γ (in Kreisfrequenz) liegen zwischen 2,3 und $5{,}9 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$ und scheinen ein Maximum bei etwa 2050^0 zu zeigen. Entsprechend den angegebenen Meßgenauigkeiten für die in (13) eingehenden Größen muß mit Fehlern von $\pm 25\,\%$ in γ gerechnet werden. Die beobachtete Veränderlichkeit ist also nicht als Folge von Meßfehlern anzusehen. Sie ist aber auch jedenfalls nicht mit der Temperaturabhängigkeit in Zusammenhang zu bringen, die sich daraus ergibt, daß nach der Lorentzschen

[1]) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913. — [2]) R. Ladenburg u. H. Senftleben, Naturwissensch. **1**, 914, 1913.

Theorie γ der Anzahl der Zusammenstöße proportional ist. Danach wäre eine Zunahme der Halbweite proportional der Wurzel aus der Temperatur zu erwarten, die im ganzen Temperaturbereich nur 5% betragen würde. Die vorliegenden Messungen sind nicht ausreichend, um zu entscheiden, welche Rolle die Zusammensetzung des Gasgemisches spielt, von der die Breite der Linie wegen der für verschiedene Gase verschieden starken Verbreiterung jedenfalls abhängen muß. Ein Zusammenhang mit den ebenfalls vom Gasgemisch abhängigen D.-G. ist nicht erkennbar. Ob wirklich eine Abhängigkeit von der Temperatur vorliegt, wie es die vorliegenden Messungen anzuzeigen scheinen, kann nur durch unmittelbare Messungen der wahren Intensitätsverteilung entschieden werden.

Tabelle 6.

Nr.	T abs.	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	D	$\gamma \cdot 10^{-10}$ sec^{-1}	Nr.	T abs.	$N \cdot 10^{-13}$ cm^{-3}	D	$\gamma \cdot 10^{-10}$ sec^{-1}
2	1913	5,5	0,36	3,4	22	2046	5,1	0,39	4,1
3	1914	4,4	—	3,7	15 a	2050	5,2	0.39	5,2
4	1927	2,4	0,34	4,2	16 b	2051	3,5	0,56	5,0
19	1989	4,9	0,44	3,9	17 b	2051	1,5	0,69	4,8
12 b	1995	9,7	0,52	4,8	17 a	2053	1,4	0,72	4,8
12 a	1997	9,3	0,48	4,3	16 a	2056	3,4	0,53	5,2
13 a	2007	10,9	0,47	2,3	15 b	2057	5,2	0,48	5,9
13 b	2009	11,7	0,43	2,4	18 a	2073	4,3	0,43	4,7
6	2010	8,1	0,58	3,5	18 b	2075	4,9	0,46	5,2
7	2010	8,9	0,69	2,3	30	2085	5,2	0,32	3,2
20	2019	4,4	0,41	3,2	9	2091	10,5	0,65	3,0
14 b	2034	9,2	0,45	5,2	10	2092	5,5	0,71	3,2
14 a	2036	6,8	0,49	5,5	11	2122	7,4	0,86	2,8
8	2043	9,5	0,48	5,3					

Ein Vergleich mit den Ergebnissen früherer Messungen ist durch die beobachtete Veränderlichkeit naturgemäß erschwert. Für die Halbweite der D-Linien in der Flamme haben Ladenburg und Senftleben[1]) den Wert $5 \cdot 10^9\,sec^{-1}$ gefunden; da diese Messung vorläufiger und mehr orientierender Art war, kann dem allerdings recht großen Unterschied nicht viel Bedeutung beigelegt werden. Aus der von Gouy (l. c.) und von Senftleben (l. c.) gemessenen Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der D-Linien von der Natriumkonzentration hat Schütz[2]) unter den auch hier benutzten Annahmen über die Linienform auf einen Wert $1{,}5 \cdot 10^{10}\,sec^{-1}$ geschlossen. Da auf diesem Wege die Halbweite nur mit ziemlicher Unsicherheit bestimmt werden kann, erscheint es fraglich, ob der Unterschied

[1]) R. Ladenburg u. H. Senftleben, Naturwissensch. **1**, 914, 1913. — [2]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **71**, 301, 1931.

gegenüber den hier gemessenen Werten als reell anzusehen ist. Immerhin sei bemerkt, daß ein Unterschied dieser Art darauf zurückzuführen sein könnte, daß die hier bestimmten Werte aus Messungen an stark gefärbten Flammen hergeleitet sind, bei denen relativ weit von der Linienmitte entfernte Teile der Linie merklich zur gemessenen Intensität beitragen, während der von Schütz berechnete Wert im wesentlichen durch Messungen an schwach gefärbten Flammen bestimmt wird, bei denen nur die Umgebung der Linienmitte wesentlich für die gemessene Intensität ist. Wenn die wirkliche Linienform mit der angenommenen Form nicht übereinstimmt, ergeben Messungen der Gesamtintensität selbstverständlich nicht die wahre Halbweite, sondern die Halbweite einer Ersatzverteilung, nämlich derjenigen Verteilung mit Lorentzscher Stoßdämpfung, welche bei gleicher Konzentration der freien Atome und gleicher Temperatur die beobachtete Gesamtintensität erzeugt. Daß der Wert für die Halbweite dieser Ersatzverteilung davon abhängt, ob nur die zentralen Teile oder auch die Randteile der Linie wesentlich zur beobachteten Intensität beitragen, läßt sich an Beispielen leicht feststellen. Mit wachsender Beteiligung der Randteile ergeben sich wie hier größere Werte der Halbweite der Ersatzverteilung, wenn die Intensität nach außen hin schwächer abfällt als bei der Stoßdämpfung, und das ist in der Tat der Sinn, indem die — allerdings bei tieferer Temperatur — beobachteten Verteilungen von der Stoßdämpfungsverteilung abweichen[1]). Daß bei den hier gemessenen Werten der entsprechende Zusammenhang zwischen Halbweite und der etwa im Verhältnis 1 : 8 variierenden Natriumkonzentration nicht erkennbar ist, widerspricht der Auffassung nicht, daß der Unterschied gegen den von Schütz berechneten Wert, für den Flammen mit etwa 1000mal kleinerer Natriumkonzentration ausschlaggebend sind, auf einen solchen Zusammenhang zurückzuführen ist. Ein Vergleich mit Messungen an gesättigtem Natriumdampf ergibt, daß die größten hier gefundenen Halbweiten etwa dem Wirkungsquerschnitt für die Verbreiterung durch Stickstoff bei 600° abs. entsprechen. Die kleinsten Werte ergeben ebenso wie der von Schütz berechnete Wert beträchtlich kleinere Wirkungsquerschnitte. Welche Bedeutung diesem Befund zuzulegen ist, ist kaum zu beurteilen. Nur direkte Messungen der wahren Intensitätsverteilung an spektral aufgelösten Linien können eine Beantwortung der Fragen bringen, welche durch die Ergebnisse der Messungen der Halbweite der Ersatzverteilung aufgeworfen werden.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

[1]) R. Minkowski, ZS. f. Phys. **55**, 19, 1929.

Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P - 1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen.

[Bemerkungen zu einer gleichnamigen Untersuchung von **E. F. M. van der Held** und **L. S. Ornstein** [1])].

Von **R. Minkowski** und **M. Weber-Schäfer** in Hamburg.

(Eingegangen am 1. Februar 1935.)

Während die vorstehende Untersuchung[2]) im Gange war, haben die Herren Ornstein und van der Held[1]) die Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, die gleichfalls zum Ziele hatten, die Übergangswahrscheinlichkeit für die D-Linien des Natriums aus absoluten Intensitätsmessungen an Flammen zu bestimmen. Dabei wurde versucht, die Fehler zu vermeiden, welche bei älteren Untersuchungen und auch in einer früheren Arbeit von Ornstein und van der Held[3]) dadurch hervorgerufen wurden, daß nur ein Teil aller in der Flamme befindlichen Natriumatome als freie, am Leuchtprozeß beteiligte Atome vorhanden ist. In ihrer zweiten Untersuchung kommen Ornstein und van der Held zu dem Schluß, daß dies nicht auf unvollständige thermische Dissoziation von Natriumverbindungen in der Flamme zurückzuführen sei, wie von Ladenburg und Minkowski[4]) auf Grund thermodynamischer Abschätzungen vermutet worden war, sondern lediglich auf unvollständige Verdampfung der Lösungströpfchen, die der Flamme zur Färbung mit Natrium durch einen Zerstäuber zugeführt werden. Damit ist zwar eine neue Fehlerquelle, die bisher nicht beachtet worden ist, aufgewiesen worden, der Schluß aber, daß Natriumsalze in der Flamme nahezu vollständig dissoziiert seien, steht nicht nur im Widerspruch mit den erwähnten thermodynamischen Abschätzungen, sondern auch mit den Ergebnissen der direkten Messungen des Dissoziationsgrades[2]), die allerdings in der Bunsenflamme bei der in der zweiten Untersuchung von Ornstein und van der Held benutzten Temperatur von 2090° abs. einen Dissoziationsgrad von etwa 75 bis 80% zulassen.

Es läßt sich zeigen, daß dieser Widerspruch auf die Methode zurückzuführen ist, welche in der neueren Untersuchung von Ornstein und

---

[1]) E. F. M. van der Held u. L. S. Ornstein, ZS. f. Phys. **77**, 459, 1932. — [2]) R. Minkowski, H. G. Müller u. M. Weber-Schäfer, ebenda **94**, 145, 1935. — [3]) E. F. M. van der Held u. L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **85**, 953, 1928. — [4]) R. Ladenburg u. R. Minkowski, ebenda **87**, 298, 1928.

van der Held zur Bestimmung der Anzahl der freien Natriumatome in der Flamme benutzt wurde, und daß der Fehler dieser Methode auch etwa die Größe hat, die erforderlich ist, um die Resultate der Messungen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Minkowski, Müller und Weber-Schäfer zu bringen.

Zur Bestimmung der Anzahl der freien Natriumatome werden von Ornstein und van der Held Flammen benutzt, welche durch Boraxperlen gefärbt werden, die am unteren Rand der Flamme erhitzt und verdampft werden. Aus dem Gewicht der in der Zeiteinheit verdampften Menge läßt sich, wenn die Flammengeschwindigkeit noch gemessen wird, die Anzahl der Natriumatome in der Volumeneinheit berechnen unter der Annahme, daß aus einer erhitzten Boraxperle Borax verdampft. Daß diese Annahme falsch ist, zeigen die folgenden Versuche. Eine Anzahl Boraxperlen wurden in einer Leuchtgas-Luftflamme so lange erhitzt, bis etwa die Hälfte der Boraxmenge verdampft war. Der Rückstand wurde gelöst und der Gehalt an Natrium und Bor durch Titration bestimmt[1]). Für das Verhältnis Na_2O/B_2O_3 ergab sich einmal der Wert 0,382, bei einer anderen Probe 0,398. Für den nicht erhitzten Borax ergab sich der chemischen Zusammensetzung $Na_2B_4O_7$ entsprechend der Wert 0,443. Es ist also etwa 10% mehr Natrium verdampft, als der Zusammensetzung entspricht.

Die Auswertung der Messungen erfolgt bei Ornstein und van der Held auf zwei verschiedenen Wegen. Einmal wird unter der Annahme vollständiger Dissoziation aus dem Zusammenhang zwischen Gesamtabsorption in den D-Linien und Atomzahl unter Voraussetzung der dispersionstheoretischen Linienform zunächst die Halbweite der Druckverbreiterung in der Flamme bestimmt. Dafür werden Messungen der Gesamtabsorption an Flammen durchgeführt, welche durch Verdampfen von Borax gefärbt werden. Aus dem so gewonnenen Wert der Halbweite wird wieder unter der Annahme, daß die Intensitätsverteilung in der Linie die aus der Dispersionstheorie folgende ist, der theoretisch zu erwartende Zusammenhang zwischen der Atomzahl in der Volumeneinheit und dem Verhältnis der beobachteten Intensität zu der ohne Selbstabsorption theoretisch zu erwartenden Intensität berechnet. Diesem Zusammenhang lassen sich Helligkeitsmessungen an Flammen, die durch Zerstäuben von Salzlösung gefärbt sind, anpassen, wenn man annimmt, daß nur ein Teil der Lösungströpfchen in der Flamme verdampft, und zur Berechnung der ohne Selbstabsorption

[1]) Herrn Prof. Remy, der die Analyse im Chemischen Staatsinstitut hat ausführen lassen, sind wir dafür zu Dank verpflichtet.

zu erwartenden Intensität den Wert $0{,}61 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ für die Übergangswahrscheinlichkeit zugrunde legt. Berücksichtigt man, daß mehr Natrium verdampft, als der Zusammensetzung des Borax entspricht, so ist ein kleinerer Wert für die Halbweite zu erwarten, als er von Ornstein und van der Held aus den Messungen entnommen wird. Damit ergibt sich dann eine befriedigende Anpassung der Helligkeitsmessungen an den theoretisch erwarteten Verlauf mit einer größeren Korrektion für Nichtverdampfen der Lösungströpfchen und einem größeren Wert der Übergangswahrscheinlichkeit. In der Tat muß jedoch noch die unvollständige Dissoziation der Natriumsalze in der Flamme berücksichtigt werden. Diese könnte die Anzahl der freien Atome wieder auf die angenommenen Werte zurückdrücken, sie kann aber auch zur Folge haben, daß das Mehrverdampfen von Natrium überkompensiert wird. In diesem Falle ergäbe sich eine größere Breite und die Anpassung der Helligkeitsmessungen wäre mit kleinerer Korrektur für Nichtverdampfen und einem kleineren Wert für die Übergangswahrscheinlichkeit möglich. Wir haben durch Nachrechnen für verschiedene Werte der Breite festgestellt, daß die Güte der Anpassung nur sehr wenig von dem Wert der Breite abhängt. Man erhält z. B. noch mit einem dreimal größeren Wert für die Breite als dem von Ornstein und van der Held abgeleiteten eine befriedigende Anpassung der Helligkeitsmessungen an die theoretisch abgeleitete Kurve, wenn man einen etwa um 30% kleineren Wert der Übergangswahrscheinlichkeit annimmt. Es kann also auch nicht etwa aus der Güte der Anpassung geschlossen werden, daß die unvollständige Dissoziation und das Mehrverdampfen sich ausgleichen, und daß die für die Breite und die Übergangswahrscheinlichkeit gefundenen Werte richtig sind. Dafür spricht höchstens, daß der gefundene Wert der Übergangswahrscheinlichkeit mit den Resultaten anderer Messungen übereinstimmt. Die theoretischen Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit dürften zu unsicher sein, um aus dem Vergleich mit ihnen Schlüsse ziehen zu können.

Der zweite zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit benutzte Weg ist der, aus der emittierten Intensität der mit Boraxperlen gefärbten Flamme und der aus der verdampften Boraxmenge berechneten Atomzahl die Übergangswahrscheinlichkeit zu berechnen. Diese ergibt sich dabei unmittelbar als die Anzahl der pro Zeiteinheit von einem angeregten Atom ausgestrahlten Lichtquanten. Wie vorher ergibt das Mehrverdampfen von Natrium aus der Boraxperle kleinere Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit, die unvollständige Dissoziation größere Werte. Wie vorher könnte man aus der Übereinstimmung des von Ornstein und van der Held berechneten Wertes mit anderen Werten auf eine Kompensation beider Effekte

schließen. Nimmt man an, daß wie bei den oben mitgeteilten Versuchen auch bei den Messungen von Ornstein und van der Held im Mittel etwa 10% mehr Natrium verdampft ist, so würde sich für die Bunsenflamme bei 2090° abs. dann ein Dissoziationsgrad von 90% ergeben, der mit den Messungen des Dissoziationsgrades einigermaßen übereinstimmt. Es ist wohl anzunehmen, daß zu Beginn des Verdampfens das Mehrverdampfen von Natrium stärker ist; zum Schluß des Verdampfens muß ja aus der an Natrium verarmten Perle weniger Natrium verdampfen, als der Zusammensetzung von Borax entspricht. Es ist infolgedessen nicht möglich, die Messungen von Ornstein und van der Held zu einer genaueren Bestimmung des Dissoziationsgrades zu benutzen, sie lassen sich aber durchaus als Bestätigung der Auffassung ansehen, daß Natriumsalze in der Flamme nur unvollständig dissoziiert sind.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

Mischkristallbildung und Gitterkonstanten bei Silber-Kupfer-Legierungen.

Von **P. Wiest** in Stuttgart.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1935.)

Verlauf der Vegardschen Linie bei gegossenen Einkristallen und rotkristallisierten Vielkristallen. — Übereinstimmung von chemischer Analyse und Gitterkonstanten. — Seigerungserscheinungen in axialer und radialer Richtung. — Gitterkonstanten von angelassenen Proben. — Löslichkeitsunterschiede.

Die röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit im festen Zustand eines binären Systems ergibt für die Gitterkonstantenisothermen ein Diagramm nach Fig. 1. Dabei lassen sich zwei Bestimmungsstücke erkennen. Einmal die geneigte Linie, die „Vegardsche Linie" genannt sei, welche durch die Gitterkonstanten von hoher Temperatur abgeschreckter homogener Legierungen gebildet wird. Damit soll nichts ausgesagt werden über die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes, insbesondere nichts über eine lineare Additivität der Atomradien. Sodann die horizontalen Linien der Gitterkonstantenisothermen (im weiteren G.-I. genannt), welche durch die Gitterkonstanten der im zweiphasigen Gebiet angelassenen Legierungen gebildet werden. Die Löslichkeitsgrenze im festen Zustand ergibt sich dann aus dem Schnittpunkt der horizontalen G.-I. mit der Vegardschen Linie. In einer früheren Arbeit[1]), in welcher über die Löslichkeit von Silber in Kupfer, untersucht an Ein- und Vielkristallen, berichtet wurde, ergaben sich zwei bemerkenswerte Befunde:

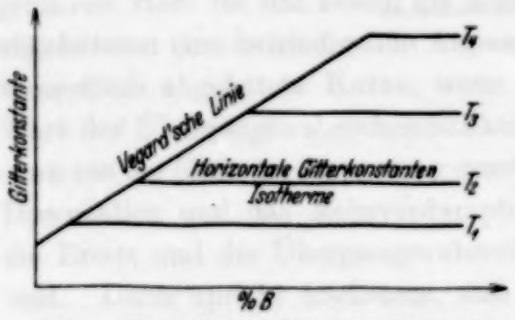


Fig. 1. Verlauf der Gitterkonstanten-Isothermen in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur.

1. Die Vegardsche Linie zeigte für Einkristalle infolge kleinerer Gitterkonstanten bei gleicher Konzentration eine geringere Neigung als die entsprechende Linie für vielkristallines Material.

2. Die horizontalen G.-I. zeigen ebenfalls Verschiedenheiten, und zwar liegen sie für Einkristalle bei größeren Gitterkonstanten als für das vielkristalline Material. Mit steigender Anlaßtemperatur wurde dieser Unterschied geringer und ist oberhalb 700° Anlaßtemperatur verschwunden.

[1]) P. Wiest, ZS. f. Phys. **74**, 225, 1932. Im folgenden als I zitiert. —

3. Als Folge dieser Verschiedenheiten ergab sich für den Einkristall eine größere Löslichkeit im festen Zustand als für das rekristallisierte vielkristalline Material.

In einer anderen Arbeit[1]) wurde bei Gold-Silber-Legierungen, die ja eine vollkommene Mischkristallreihe bilden, im Gebiet von etwa 60 bis 85 At.-% Au ebenfalls eine andere Vegardsche Linie gefunden als für das vielkristalline rekristallisierte Material. Diejenige des gegossenen Einkristalls lag bei gleicher Konzentration bei den größeren Gitterkonstanten. Als Ursache für die kleinere vielkristalline Gitterkonstante wurden zurückbleibende, durch die Glühbehandlung nicht aufgehobene Verformungseinflüsse angesehen.

Phillips und Brick[2]) fanden an Cu-Al-Legierungen mit maximal 5 Gew.-% Cu für die Vegardsche Linie und die horizontalen G.-I. bei Einkristallen und bei gleicher Konzentration größere Gitterkonstanten als für vielkristallines rekristallisiertes Material. Von Schmid und Wassermann[3]) und von Wiest[4]) konnte dieses Ergebnis nicht bestätigt werden. In einer weiteren Arbeit berichteten Schmid und Siebel[5]) über Untersuchungen an Al-Mg und Zn-Mg mit dem gleichen negativen Ergebnis. In der gleichen Arbeit sind auch Versuche an Ag-Cu-Legierungen von 0 bis 9,5 Gew.-% Ag aufgeführt. Hier konnten die Verfasser, im Gegensatz zu Wiest, ebenfalls keinen Unterschied zwischen Gußeinkristall und rekristallisiertem vielkristallinem Material weder in bezug auf die Vegardsche Linie noch für die horizontalen G.-I. finden, wobei das Schwergewicht auf die Bestimmung des Verlaufs der Vegardschen Linie gelegt wurde. Außerdem stellten Schmid-Siebel fest, daß durch die Herstellung des Einkristalls im Vakuum ziemlich viel Silber verdampfen würde, so daß die Einwage nicht als gültige Konzentrationsangabe verwendet werden dürfe. Es war daher notwendig, neue Versuche vorzunehmen, um vor allem die Vegardsche Linie nachzuprüfen.

1. Untersuchungen über die Lage der Vegardschen Linie. Wenn eine Verschiedenheit im Silbergehalt zwischen dem Sollwert und dem tatsächlichen Gehalt auftritt, so bedingt dies eine Neigungsänderung der Vegardschen Linie und damit auch eine Änderung der Löslichkeitsangaben. Es wurden daher zunächst Versuche über den Silbergehalt der verwendeten Ein-

[1]) P. Wiest, ZS. f. Phys. **81**, 121, 1933. — [2]) A. Phillips u. R. M. Brick, Journ. Frankl. Inst. **215**, 57, 1933; Metallwirtsch. **12**, 121, 1933. — [3]) E. Schmid u. G. Wassermann, Metallwirtsch. **11**, 372, 1932. — [4]) P. Wiest, ZS. f. Phys. **81**, 121, 1933. — [5]) E. Schmid u. G. Siebel, ebenda **85**, 36, 1933.

kristalle gegenüber der Einwage durchgeführt. Wesentliche Konzentrationsdifferenzen gegenüber den Sollwerten treten nicht auf, wenn die Legierungen z. B. im Tamman-Ofen unter einer Holzkohlendecke erschmolzen werden. Dagegen finden sich bei allen Einkristallen, die wie bei der früheren Untersuchung in I, im Hochfrequenzofen im Vakuum langsam aus der Schmelze gezüchtet wurden, niedrigere Silbergehalte als der Sollwert. Silber verdampft offenbar in geschmolzenem Zustand im Vakuum ziemlich stark. Dazu kommt, daß mit steigendem Silbergehalt die Schmelzdauer eines Einkristalls zunimmt, sie beträgt bei reinem Kupfer etwa 30 Minuten und bei 8 bis 10 Gew.-% Ag etwa 1,5 bis 2 Stunden. Alle Legierungseinkristalle wurden etwa 60 bis 80° über die Liquiduskurve während des Schmelzvorgangs überhitzt.

Die Analysenergebnisse[1]) sind nun in Tabelle 1 (Spalten *p*) zusammengestellt. So zeigen die Stäbe 1 und 2 in drei bzw. zwei Abschnitten, bei denen über den ganzen Querschnitt analysiert wurde, eine geringfügige Änderung des Silbergehalts längs der Stabachse. Gleichzeitig treten aber bei Stab 2, dessen Einkristalle vor dem Analysieren verformt wurden, starke Gitterkonstantenänderungen auf (Spalte *a*). Dadurch drängte sich die Frage auf, ob das Stabinnere einen viel höheren Silbergehalt aufweist als die Randzone. Stab 3 zeigt das Ergebnis einer solchen schichtweisen Untersuchung nach innen. Der Silbergehalt dieses Einkristalls mit 4 mm Durchmesser nimmt von 4,7% Ag auf 6,1% Ag nach innen zu. Die weiteren Versuche wurden daher so vorgenommen, daß ein Einkristallstab von etwa 15 bis 20 mm Länge in drei Bezirke *U*, *M*, *O* (Fig. 2) und je nach dem Durchmesser in zwei bzw. drei Schichten von außen nach innen durch Abdrehen zerlegt wurde (Stäbe 4, 5, 7, 8, 9). Bei allen Versuchen ergibt sich nun eine Erniedrigung des Sollwertes durch das Herstellen von Einkristallen im Vakuum. Dieses Verdampfen ist aber nicht bei allen gleichartig hergestellten Einkristallen gleich groß. Außerdem besteht eine nicht immer gleichsinnige Änderung der Konzentration längs der Stabachse, sowie eine Zunahme des Silbergehalts nach innen zu.

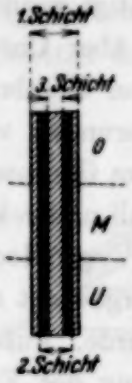


Fig. 2. Schichtweise Zerlegung der Einkristalle in radialer und axialer Richtung.

[1]) Für die Ausführung des einen Teils der Analysen habe ich Herrn Dr. Schiedt zu danken. Die chemische Analyse erfolgte durch elektrolytische Abscheidung des Silbers und sodann des Kupfers als Kontrolle. Für den zweiten Teil bin ich Herrn Dr. Fröhlich vom Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart, zu Dank verpflichtet. Er bestimmte das Silber durch Ausfällen als Silberchlorid.

Auffallend ist, daß trotz der langsamen Abkühlungszeiten bei der Erschmelzung der Einkristalle und durch das nachfolgende langdauernde Homogenisieren von 72 Stunden bei 780° kein besserer Konzentrationsausgleich stattfindet. Offenbar neigen die Silber-Kupfer-Legierungen mit hohem Kupfergehalt sehr stark zum Seigern, wie es von Sachs[1]) auch schon für die gleichen Legierungen mit hohem Silbergehalt beobachtet wurde. Ein systematischer Unterschied im Silbergehalt von Proben, die entweder im evakuierten und abgeschmolzenen Quarzrohr oder frei im Vakuumrohr des Glühofens getempert wurden, konnte nicht festgestellt werden. Bei 780° findet auch im Vakuum (0,5 bis 1 mm Hg) ein merkbares Verdampfen von Silber nicht statt.

Die Messung der Gitterkonstanten wurde in einer Kamera für Präzisionsmessungen wie in I durchgeführt. Vor jeder Analyse wurde die Gitterkonstante gemessen. Eine besondere Schwierigkeit und Fehlerquelle besteht darin, daß die chemische Analyse den mittleren Silbergehalt des Volumens der ganzen Probe oder größerer Teile derselben ergibt, während die Gitterkonstantenmessung nur einen kleinen Oberflächenbereich erfaßt. Infolge der Unterteilung der Querschnitte in $U_{1,2,3}$, $M_{1,2,3}$ ... werden die Volumenteile für die Analysen mehr den durch die Röntgenstrahlen erfaßten Bereichen angenähert. Dennoch ist, wenn jeder analysierte Bereich bzw. der erhaltene Silbergehalt und die zugehörige Gitterkonstante mit den anderen Versuchen verglichen werden, die gegenseitige Übereinstimmung nicht immer gut. Aus solchen Gründen wurde bei Stab 7, 8 und 9, um die in der Einleitung gestellte Frage der verschiedenen Gitterkonstanten von Ein- und Vielkristallen zu lösen, wie folgt vorgegangen:

Zunächst werden die Gitterkonstanten an der Oberfläche von U_1, M_1, O_1 im einkristallinen Zustand gemessen (Fig. 3). Im weiteren werden O_1 und U_1 abgedreht und abgeätzt und vom Kern wieder die Gitterkonstante U_2 und O_2 im einkristallinen Zustand gemessen. Auf diese Weise wird der Gitterkonstantenverlauf für den Einkristall entlang der Oberfläche erhalten, ebenso im Innern. Das noch nicht weiter behandelte Stück M wird nun verformt, 3 Stunden bei 780° im Vakuum getempert und in Wasser von Zimmertemperatur abgeschreckt. Sodann wird die Gitterkonstante M_1 im verformten Zustand und nach Abdrehen und Abätzen von M_2 im verformten Zustand gemessen. Wenn nun kein Unterschied in den Gitterkonstanten des ein- und vielkristallinen Materials besteht, so müssen sich die vielkristallinen Gitterkonstanten von M in den Verlauf

[1]) N. Ageew u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **63**, 293, 1930.

von $O \rightarrow U$ innerhalb des Meßfehlers einfügen. Etwaige stärkere Verschiedenheiten im Silbergehalt und dadurch in der Gitterkonstante ergeben sich dann bei der Analyse, deren Ergebnisse ebenfalls in Fig. 3 eingezeichnet worden sind. Dabei ist das Verhältnis von Gitterkonstante und Silbergehalt so aufgetragen, daß als Anschlußwert der Silbergehalt von 5 Gew.-% gleich einer Gitterkonstante von 3,6261 Å gesetzt wird.

Wie nun Fig. 3 zeigt, fügen sich bei Stab 8 (und Stab 9, siehe Tabelle 1) alle Ergebnisse innerhalb des Meßfehlers in einen gleichmäßigen Verlauf der Gitterkonstante des ein- und vielkristallinen Materials ein. Bei diesem Stab besteht sicher kein Unterschied in den Gitterkonstanten der beiden Materialarten. Eine Ausnahme macht davon zunächst Stab 7. Hier fallen die Werte von M im verformten Zustand sehr stark über die einkristallinen Werte $U \rightarrow O$ heraus. Ebenfalls fallen die Werte von O_2 und U_2 im verformten Zustand über die Werte O_2 und U_2 im einkristallinen Zustand hinaus. Eine Betrachtung der Analysenergebnisse zeigt, daß gerade in der Mitte M eine sehr starke Silberzunahme gegenüber O und U auftritt, die genügt, um die Erhöhung der Gitterkonstante bei M zu erklären. Offenbar treten überhaupt bei diesem Stab sehr starke Steigerungen auf, durch welche dann auch die Erhöhung von O_2 und U_2 im verformten Zustand zu erklären wäre. Das Analysenergebnis von O_2 und U_2 wird durch das Verformen in keiner Weise verändert, da ja zur chemischen Analyse der ganze Kern von O_2 und U_2 verwendet wird.

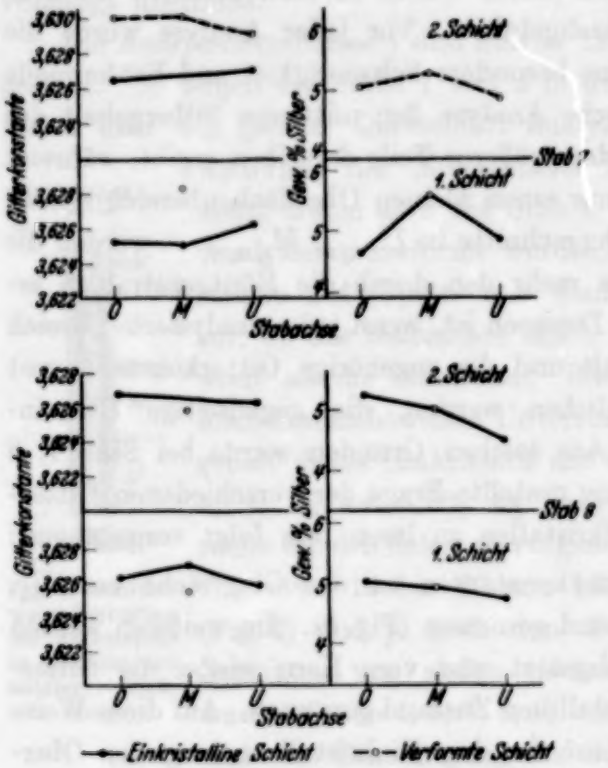


Fig. 3. Gitterkonstanten in axialer und radialer Richtung im verformten und unverformten Zustand.

Ein ähnliches Bild zeigen auch die Ergebnisse der Untersuchungen an Proben, die uns von Herrn Schmid freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden. Neben zwei Proben, die keinerlei Unterschiede aufweisen,

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Analysenergebnisse der verschiedenen Proben.

Stab Nr.	Ag-Gehalt Soll-wert	U_1		U_2		U_3		M_1		M_2		M_3		O_1		O_2		O_3	
		a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p
1	6	$4{,}98 = U_1 + U_2 + U_3$						$5{,}03 = M_1 + M_2 + M_3$						$5{,}16 = O_1 + O_2 + O_3$					
2	6	3,6217 3,6240	5,4	$U_1 + U_2 + U_3$				3,6217 3,6240	5,55	$M_1 + M_2 + M_3$									
3	6							3,6217	4,7	3,6258	4,7	3,6288	6,1						
4	6	3,6276	5,75	3,6280	5,90	3,6280	6,7							3,6258	5,0	3,6260	5,2	3,6264	5,9
5	6	3,6254	4,65	3,6247	5,05	3,6251	5,0							3,6254	4,7	3,6252	4,6	3,6249	4,8
6	8	3,6339	6,7											3,6328	6,7				
7	6	3,6264	4,93	3,6270 3,6290	4,90			3,6250 3,6282	5,71	3,6303	5,27			3,6252	4,64	3,6265 3,6300	5,08		
8	6	3,6258	4,69	3,6261	4,50			3,6270 3,6254	4,99	3,6258	5,02			3,6263	5,08	3,6268	5,35		
9	6	3,5256		3,6276				3,6260 3,6265		3,6270				3,6265		3,6269			

a = Gitterkonstante. p = Silbergehalt in Gew.-%, nach Analyse.

Die stark umrandeten Zahlenwerte sind von verformten Schichten.

zeigte eine Probe mit 5,0 Gew.-% Ag nach Schmid eine Gitterkonstante von 3,6270 Å. Die eigene Bestimmung ergab 3,6241 Å, eine zweite Aufnahme 3,6250 Å und oberflächliches Abätzen und Abdrehen wiederum 3,6241 Å. Ein Teil dieses Einkristalls wurde verformt und 3 Stunden bei 780° im Vakuum geglüht, sodann erhöhte sich die Gitterkonstante auf 3,6261 Å. Eine Kontrollanalyse ergab für diese Probe, bei Verwendung des ganzen Querschnittes, einen Silbergehalt von 4,95% Ag, also befriedigende Übereinstimmung. Da bei der Mehrzahl der untersuchten Proben kein Unterschied zwischen Einkristall und Vielkristall gefunden werden konnte, so ist als sicher anzunehmen, daß der normale stabile Zustand keinen Unterschied im Verlauf der Vegardschen Linie für gegossenes einkristallines und rekristallisiertes vielkristallines Material aufweist, gegenüber dem früher erhaltenen Befund.

2. *Lage der horizontalen Gitterkonstantenisothermen.* In Arbeit I wurden außer der bisher behandelten Beobachtung noch Gitterkonstantenunterschiede in den horizontalen G.-I. bei angelassenen ein- und vielkristallinen Proben festgestellt. Diese Beobachtung ist unabhängig vom Silbergehalt und konnte durch eine Nachprüfung wieder aufs neue bestätigt werden. So zeigte z. B. eine Probe mit 6% Ag Sollwert bei 400° Anlaßtemperatur folgende Ergebnisse:

	Gitterkonstanten	
	Neue Bestimmung	In Arbeit I
Einkristall	3,6124	3,6128
Vielkristall	3,6104	3,6102

Da nun für die Bestimmung der Löslichkeit der Schnittpunkt von Vegardscher Linie und horizontaler G.-I. maßgebend ist, so hat dieser Unterschied in den Gitterkonstanten zwischen gegossenem Einkristall und rekristallisiertem, vielkristallinem Material auch bei gleichem Verlauf der Vegardschen Linie eine Verschiedenheit in der Löslichkeit von Einkristall und Vielkristall zur Folge. Die Unterschiede sind allerdings geringer als die früher in I angegebenen. So ist z. B. bei 400° die Löslichkeit im Einkristall um etwa 0,8 Gew.-% Ag und bei 600° um 0,6 Gew.-% Ag größer als im rekristallisierten vielkristallinen Material. Die naheliegende Erklärung, daß infolge nicht ausreichender Glühdauer kein Endgleichgewicht erreicht sei, wird dadurch widerlegt, daß schon in Arbeit I (siehe Fig. 9 derselben) die Gitterkonstante bei 72 Stunden Anlaßdauer bei einer Anlaßtemperatur von 400° ihren Endwert erreichte und diesen Wert auch bei 190 Stunden Anlaßdauer nicht änderte.

Zusammenfassung.

1. Unter gleichzeitiger chemisch-analytischer Kontrolle des Silbergehalts werden die früheren Bestimmungen der Gitterkonstantenisothermen (G.-I.) an einer Kupfer-Silber-Legierung mit 6 Gew.-% Ag Sollwert wiederholt.

2. Der geneigte, im homogenen Mischkristallgebiet verlaufende Teil der G.-I. zeigt, im Gegensatz zu dem früheren Befund, keinen Unterschied für gegossene Einkristalle und rekristallisiertes, vielkristallines Material.

3. Der horizontale Teil der G.-I. liegt bei den Einkristallen bei etwas größeren Werten der Gitterkonstante als bei rekristallisiertem, vielkristallinem Material. Demgemäß ergibt sich mit fallender Temperatur ein zunehmender Unterschied in der Löslichkeit. So ist die Löslichkeit beim Einkristall z. B. bei 600° um 0,6% Ag und bei 400° um 0,8 Gew.-% Ag größer als im vielkristallinen Material.

Herrn Prof. Glocker habe ich für sein Interesse und seine Förderung dieser Untersuchung zu danken. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für Überlassung von Apparaten und für sonstige Unterstützung.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer.

Von **M. Straumanis** und **O. Mellis** in Riga.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1935.)

Es wird untersucht, wie genau sich die Glanzwinkel und Gitterkonstanten von Pulverpräparaten mit einer gewöhnlichen Debye-Scherrer-Kamera vom Durchmesser von 57,4 mm bestimmen lassen. Die Linienverschiebung und andere Fehlerquellen werden durch besondere Maßnahmen auf rein experimentellem Wege unter geringstem Aufwand an Rechenarbeit auf ein Minimum herabgedrückt. Es ergab sich, daß mit der erwähnten Kamera sich fast ebenso genaue Resultate erzielen lassen wie mit Hilfe der besten Präzisionsmethoden.

Die Bestimmung der genauen Glanzwinkel und Gitterkonstanten eines kristallinen Stoffes aus der entsprechenden Debye-Scherrer-Aufnahme ist mit einer Reihe von zufälligen und systematischen Fehlern verbunden. Eine ganze Menge von Verfahren sind entwickelt worden, um diesen Fehlern zu entgehen oder diese zu erfassen, um dadurch zu den möglichst genauen Werten der Gitterkonstanten zu gelangen. Diese Verfahren zur Bestimmung und Verminderung der Fehler können in zwei Gruppen eingeteilt werden: zur ersten gehören solche, die die Eliminierung der Fehler auf mehr rechnerischem oder graphischem Wege erzielen, z. B. die Verfahren von Hadding[1]), van Arkel[2]), Kettmann[3]), Sachs und Weerts[4]), Lihl[5]), Wever[6]) u. a.; zur zweiten solche, die auf experimentellem Wege die auftretenden Abweichungen möglichst zu vermindern suchen. Es gehören hierzu die Verfahren von Davey[7]) (großer Kameradurchmesser), Dehlinger[8]) (große Glanzwinkel), Küstner[9]) (Fadenmethode), Davey, Ott (Eichsubstanz)[10]), Bradley und Jay (Eichmarken)[11]) u. a.

In vorliegender Untersuchung ist versucht worden, auf experimentellem Wege aus Debye-Scherrer-Aufnahmen durch systematische Unterdrückung der Fehlerquellen zu möglichst genauen Werten der Glanzwinkel und Gitter-

---

[1]) A. Hadding, Centralbl. f. Min. 1921, S. 631. — [2]) A. E. van Arkel, ZS. f. Krist. **67**, 235, 1928. — [3]) G. Kettmann, ZS. f. Phys. **53**, 198, 1929. — [4]) G. Sachs u. J. Weerts, ebenda **60**, 481, 1930; auch J. Weerts, ZS. f. Metallkde. **24**, 138, 1932. — [5]) F. Lihl, ZS. f. Krist. **83**, 193, 1932; auch N. H. Kolkmeijer u. A. Moesveld, Phys. ZS. **33**, 256, 1932. — [6]) F. Wever u. H. Möller, Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Instituts f. Eisenforschung, Abh. 224, 1933. — [7]) W. Davey, Phys. Rev. **21**, 143, 1923. — [8]) U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 162, 1927. — [9]) H. Küstner, Phys. ZS. **23**, 257, 1922. — [10]) H. Ott, ZS. f. Krist. **63**, 222, 1926. — [11]) A. J. Bradley u. A. H. Jay, Proc. Phys. Soc. **44**, 563, 1932.

konstanten zu gelangen. Zugleich wurde festgestellt, wie gut genau hergestellte und justierte Kameras vom Durchmesser 57,4 mm arbeiten.

1. Herstellung und Zentrierung der Stäbchenpräparate. Die aus einer Debye-Scherrer-Aufnahme direkt bestimmten Glanzwinkel weichen von den tatsächlichen um so mehr ab, je größer der Durchmesser des Präparats ist. Um deshalb rein experimentell, ohne Einführung von Stäbchen- und Absorptionskorrekturen zu möglichst genauen Glanzwinkeln zu gelangen, bleibt

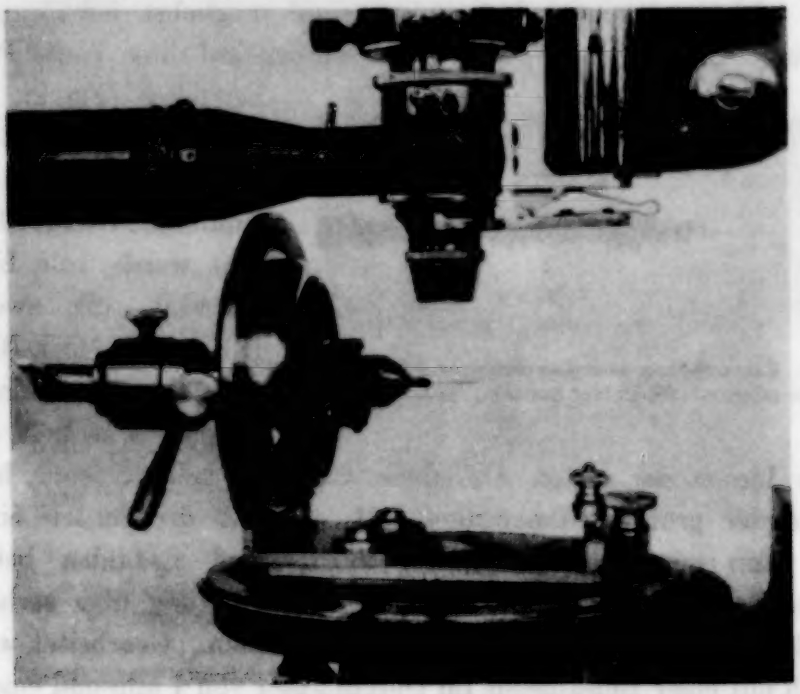


Fig. 1. Einrichtung zur Zentrierung von Debye-Scherrer-Präparaten, oder einzelner Kriställchen. Mikroskop mit Vertikalilluminator von C. Reichert, Wien.

nur ein Weg übrig: Verminderung des Durchmessers des Präparats. Da die Untersuchung in gewöhnlichen Kameras durchgeführt werden sollte (Bauart H. Seemann, Freiburg i. Br.), so kam die Fadenmethode von Küstner[1]) nicht in Betracht, weil dazu besondere Aufnahmegeräte nötig sind. Es blieb deshalb nur die Anwendung eines mit dem entsprechenden Pulver bedeckten dünnen Glasstäbchens übrig[2]).

Um das Glasstäbchen für den Röntgenstrahl möglichst durchlässig zu machen, wurde es aus Lindemann-Glas[3]) im Durchmesser von 0,05 bis

[1]) H. Küstner, Phys. ZS. **23**, 257, 1922. — [2]) Auf diese Möglichkeit haben schon H. Möller und A. Reis hingewiesen, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 338, 1929. — [3]) Nach A. Schleede u. M. Wellmann, ZS. f. Krist. **83**, 148, 1932.

0,2 mm hergestellt. Dann wurde es auf einen Objektträger, der sich schon im Deckel der Kamera befand, gekittet und zentriert. Die Zentrierung erfolgte in einem besonderen Gestell (Fig. 1) auf dem Objekttisch eines Reichert-Mikroskops. Die Zentriereinrichtung, aus Kugelgelenk und Schlittenverschiebung bestehend, befand sich auf dem Objektträger selbst (Fig. 1). Das nur um seine Achse sich drehende Glasstäbchen wurde dann mit einem nicht trocknenden und nicht kristallisierenden Leim[1]) in dünner Schicht bedeckt und daran das Präparat, das sich auf einem Papier befand, leicht gedrückt. Das Pulver muß möglichst feinkörnig sein[2]). Nach einiger Übung lassen sich in kurzer Zeit auf diese Weise Präparate herstellen (Fig. 2), die sehr scharfe Linien liefern. In der Fig. 3 sind zwei Ag-Aufnahmen abgebildet: die eine wurde vom Stäbchenpräparat, die zweite mit Hilfe eines Mark-Röhrchens (Durchmesser 0,4 mm) hergestellt. Man sieht deutlich, daß die Linien der ersten Aufnahme durchweg schärfer sind, besonders aber die der großen Glanzwinkel. Als ein Maß der Schärfe einer Aufnahme kann man die Aufspaltung in α_1- und α_2-Linien betrachten. Auf den NaCl-Diagrammen konnte diese Aufspaltung über sechs Linien (006, 026, 226, 444, 551 und 046) verfolgt werden. Gearbeitet wurde gewöhnlich mit einer Rundblende im Durchmesser von 1 mm und einer Länge von $5^1/_2$ cm. Bei kleineren Durchmessern werden die Aufnahmen bekanntlich noch schärfer, die Expositionszeiten steigen aber stark an. Diese letzteren lassen sich nach Nähring[3]) durch Anwendung von Blenden mit polierter Innenwand mehrfach abkürzen. Die Belichtungszeit kann weiter durch intensivere Strahlung herabgedrückt werden, indem man das Anodenmaterial der Röhre bis zum Schmelzen belastet[4]). Da kleine Brennflecke sich besser kühlen lassen als große, so wurden nur solche von etwa 2 mm² verwandt (beobachtet durch eine Lochkamera). Eine so große Kupferfläche hält etwa 7 bis 8 mA (40 kV) aus, ohne merklich zu verdampfen.

Fig. 2. Glasstäbchen vom Durchmesser 0,08 mm mit reinstem Cu-Pulver bedeckt, 18fach.

[1]) Z. B. Baumleim „Höchst". — [2]) Es wurde immer durch ein Sieb mit 10000 Maschen/cm² gesiebt. — [3]) E. Nähring, ZS. f. techn. Phys. **15**, 151, 1934: Abkürzung der Belichtungszeit von Röntgenaufnahmen. — [4]) In den Seemann-Elektronenröhren neuester Konstruktion kann die Anode nach jeder Aufnahme um ein Stückchen gedreht werden, wodurch immer eine unverletzte Stelle der Anode zur Verfügung steht.

Der Deckel der Kamera wurde dann mit dem genau zentrierten Präparat auf die Kamera selbst gesetzt. Leider besitzen die Debye-Scherrer-Kameras meistens keine Einrichtungen, um sich zu überzeugen, ob das Präparat sich auch tatsächlich in der Mitte der Kamera befindet[1]). Der Deckel unserer Kamera wurde deshalb so umgebaut, daß er sich *zusammen* mit dem Präparat auf der Kamera drehen ließ. Befindet sich das Präparat genau im Zentrum, so verläßt es seine Stelle, durch die Blende beobachtet,

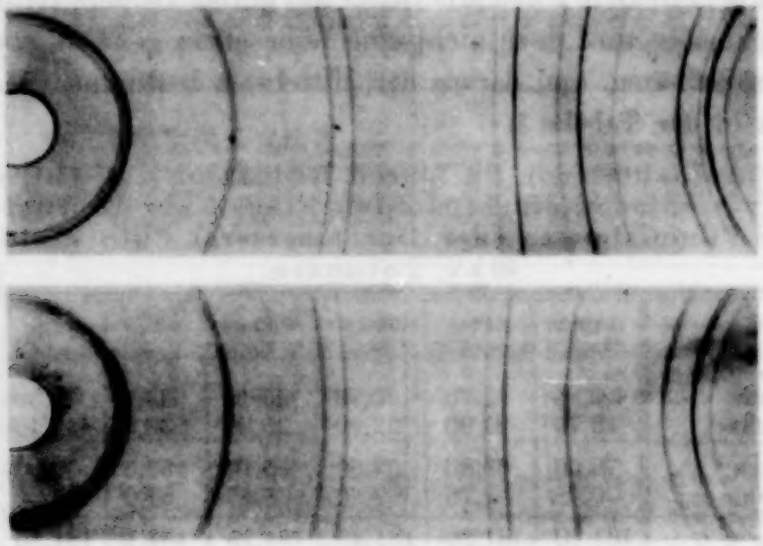


Fig. 3. Ag-Pulveraufnahmen.
Oben: Stäbchenpräparat. Unten: Mark-Röhrchen 0,4 mm.
Cu-Strahlung, 6 mA, 40 kV, 4 Stunden, Blende 0,5 mm.

nicht[2]). Im entgegengesetzten Falle aber wird dieses mit Hilfe der Zentrierschrauben, die sich *auf dem Deckel* der Kamera befinden, erreicht. Nach erfolgter Einstellung werden zweckmäßig die Schrauben arretiert, und die Kamera ist ein für allemal für genaue Aufnahmen bereitgestellt. Diese können nacheinander erfolgen, es brauchen nur die Objektträger mit den zentrierten Präparaten im Deckel der Kamera ausgewechselt zu werden.

2. *Bestimmung des effektiven Filmdurchmessers.* Die Auswertung der Aufnahmen zeigte, daß diese keinerlei Stäbchenkorrekturen bedürfen, jedoch die Linienlagen durch die ungenaue Kenntnis des Kameradurchmessers und die Längenänderungen des Films nach dem Entwickeln gefälscht werden. Die Ungenauigkeiten, die durch die letzteren Umstände entstehen, wurden durch Aufnahmen auf zwei Filmen (nacheinander) eliminiert. Und zwar

[1]) Gewöhnlich werden solche Kameras mit einer Normalsubstanz geeicht. — [2]) In den Seemann-Kameras kann die Zentrierung auch vorher in besonderen mit Schlitzen versehenen Ringen erfolgen. Diese Ringe müssen aber dann sehr genau hergestellt und angepaßt sein.

wurde die erste Aufnahme auf einem Film, der in gewöhnlicher Weise in die Kamera eingespannt wird, durchgeführt; die folgende aber auf solch einem, bei dem der eintretende Strahl durch die Mitte des Filmes geht (nach van Arkel)[1]). Die Filme wurden durch besondere federnde Ringe fest an die Kamerawand gedrückt. Mißt man jetzt den Abstand zwischen zwei zusammengehörigen Linien auf dem einen Film und zählt dazu den derselben Linien auf dem zweiten Film, so hat man den Umfang des Filmes, woraus sich der effektive *Filmdurchmesser* mit großer Genauigkeit berechnen läßt. Zweckmäßig wird dazu nicht eine Linie allein gewählt, sondern alle deutlich vermeßbaren, und daraus der Mittelwert bestimmt. Ein Beispiel findet man in der Tabelle 1.

Tabelle 1. Aufnahme von Cu (durch Reduktion von CuO erhalten) auf zwei verschieden eingespannten Filmen zur Bestimmung des effektiven Filmumfanges (oder -Durchmessers). Cu-Strahlung, 6 mA, 40 kV, 2 Stunden.

Index	111β	111α	002β	002α	022β	022α	113β usw.
Film I links	19,55	21,75	22,75	25,40	33,2	37,30	40,00
Film I rechts	19,70	21,90	22,90	25,50	33,3	37,45	40,10
Film II links	70,90	68,80	67,80	65,10	57,3	53,20	50,55
Film II rechts	70,95	68,75	67,80	65,15	57,3	53,20	50,55
Filmumfang	181,10	181,20	181,25	181,15	181,1	181,15	181,10

Mittelwert aus allen Linien: 181,12 mm oder 1 mm auf dem trockenen Film = 1,9876°.

3. Berechnung der Glanzwinkel. Es lassen sich sofort die Glanzwinkel in Grad berechnen, indem man einfach von den Mittelwerten in mm eine kleine Korrektur abzieht[2]). In der Tabelle 2 sind die korrigierten und die berechneten Glanzwinkel von Cu angeführt.

Tabelle 2. Gefundene und berechnete ϑ aus zwei Filmen für Cu. Auswertungsbeispiel.

Index	111β	111α	002β	002α	022β	022α	113β usw.
ϑ aus Film I	19,63	21,82	22,82	25,45	33,25	37,37	40,05
ϑ aus Film II	19,64	21,79	22,76	25,44	32,26	37,36	40,01
Mittelwert	19,63	21,81	22,79	25,44	33,25	37,37	40,03
Korrektur	− 0,12	0,13	0,14	0,16	0,21	0,23	0,25
ϑ in Grad korrigiert	19,51	21,68	22,65	25,28	33,04	37,14	39,78
ϑ berechnet[3])	19,47	21,68	22,64	25,25	32,99	37,10	39,67
Δ in Grad	− 0,04	± 0,00	− 0,01	− 0,03	− 0,05	− 0,04	− 0,11

[1]) In den Seemann-Kameras ist eine solche zweifache Einspannung des Filmes möglich. — [2]) Das erfolgt am besten mit Hilfe des Rechenschiebers. Z. B. ist ϑ für $111\beta = 19{,}63^0 - 19{,}63\ (1 - 1{,}9876/2) = 19{,}51^0$ (aus Film I); $\vartheta\ 111\beta = (90{,}56 - 70{,}92) - 19{,}64 \cdot 0{,}0062 = 19{,}52^0$ (aus Film II). — [3]) Unter Zugrundelegung des Wertes $a = 3{,}6080$ Å.

Tabelle 3. Aufnahme 127 und 128. NaCl (Kahlbaum). Cu-Strahlung, 6 mA, 40 kV, je 4 Stunden, Zimmertemperatur. Die berechneten Glanzwinkel — unter Zugrundelegung des Wertes $a = 5{,}6260$ Å. Durchmesser des Präparats 0,25 mm.

Nr.	Intensität	hkl	$\vartheta_{ber.}$	$\vartheta_{gef.}$	Δ	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	Δ	a
1	mittel	111 α	13,706	13,705	+ 0,001	0,056 14	0,056 13	+ 0,000 01	5,6265
2	mittel	002 β	14,296	14,295	+ 0,001	0,060 98	0,060 97	+ 0,000 01	5,6265
3	sehr stark . . .	002 α	15,879	15,880	— 0,001	0,074 86	0,074 87	— 0,000 01	5,6256
4	mittel	022 β	20,440	20,440	0,000	0,121 96	0,121 96	0,000 00	5,6261
5	sehr stark . . .	022 α	22,763	22,745	+ 0,018	0,149 72	0,149 45	+ 0,000 27	5,6302
6	schwach	222 β	25,323	25,365	— 0,042	0,182 94	0,183 51	— 0,000 57	5,6173
7	schwach	113 α	26,982	27,025	— 0,043	0,205 85	0,206 45	— 0,000 60	5,6179
8	stark	222 α	28,287	28,29	— 0,003	0,224 57	0,224 62	— 0,000 05	5,6255
9	sehr schwach .	004 β	29,60	29,62	— 0,02	0,243 9	0,244 3	— 0,000 4	5,6219
10	mittel	004 α	33,18	33,17	+ 0,01	0,299 4	0,299 3	+ 0,000 1	5,6268
11	schwach	024 β	33,52	33,56	— 0,04	0,304 9	0,305 6	— 0,000 7	5,6195
12	stark	024 α	37,72	37,73	— 0,01	0,374 3	0,374 5	— 0,000 2	5,6247
13	mittel	224 α	42,08	42,11	— 0,03	0,449 1	0,449 7	— 0,000 6	5,6228
14	schwach	044 α	50,70	50,70	0,00	0,598 9	0,598 9	+ 0,000 1	5,6262
15	mittel	006 α_1	55,07	55,04	+ 0,03	0,672 1	0,671 7	+ 0,000 4	5,6276
16	mittel	026 α_1	59,79	59,75	+ 0,04	0,746 8	0,746 2	+ 0,000 6	5,6280
17	mittel	226 α_1	65,00	65,00	0,00	0,821 4	0,821 4	0,000 0	5,6260
18	schwach	226 α_2	65,31	65,28	+ 0,03	0,825 5	0,825 2	+ 0,000 3	5,6271
19	sehr schwach. .	444 α_1	71,20	71,12	+ 0,08	0,896 1	0,895 3	+ 0,000 8	5,6286
20	sehr schwach. .	444 α_2	71,62	71,57	+ 0,05	0,900 5	0,900 0	+ 0,000 5	5,6276
21	sehr schwach. .	551 α_1	77,36	77,20	+ 0,16	0,952 1	0,950 9	+ 0,001 2	5,6295
22	sehr schwach. .	551 α_2	78,00	77,87	+ 0,13	0,956 8	0,955 8	+ 0,001 0	5,6289
23	mittel	046 α_1	80,16	79,97	+ 0,19	0,970 8	0,969 7	+ 0,001 1	5,6292
24	schwach	046 α_2	81,01	80,82	+ 0,19	0,975 6	0,974 5	+ 0,001 1	5,6290
								Mittelwert aus allen Linien . . .	5,6258
								Mittelwert aus 10 — 21	5,6259 ± 0,0007

Für eine genaue Auswertung ist es immer besser, die Aufnahmen auf zwei Filmen unter gleichen Umständen anzustellen. Für weniger genaue genügt dagegen unter Benutzung der schon früher bestimmten Korrekturen ein Film.

Die Ausmessung der Filme erfolgte mittels einer durchsichtigen Glasskale (in 0,5 mm eingeteilt)[1]) und Lupenablesung. Wie groß bei der richtigen Ausführung der Methode die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Glanzwinkeln sind, ist in der Tabelle 3 am Beispiel des NaCl gezeigt[2]). Man findet auch dort zum Vergleich die berechneten und gefundenen $\sin^2$-Werte angeführt. Wie ersichtlich, lassen sich die Glanzwinkel (mit Ausnahme der letzten beim NaCl) sehr genau messen; es können dabei ebensogut auch die β-Linien verwandt werden.

4. Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten. Die Gitterkonstanten der untersuchten Stoffe lassen sich unter gewissen Bedingungen aus den experimentell gefundenen Glanzwinkeln berechnen. In der Fig. 4 findet man den

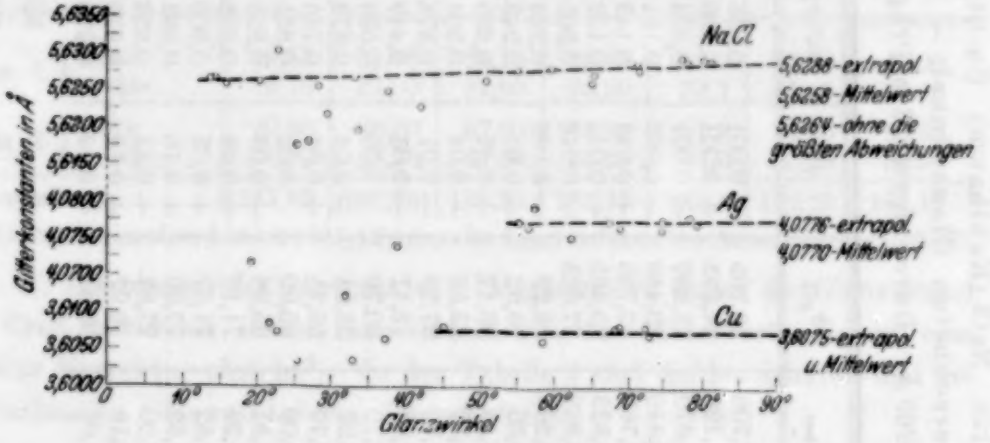


Fig. 4. Gitterkonstanten des NaCl, Ag und Cu.

Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von den Glanzwinkeln für die Stoffe NaCl, Ag und Cu graphisch dargestellt. Die Konstanten streuen bei kleinen, nähern sich aber bei größeren Winkeln einer bestimmten Größe, trotzdem die Schwankungen der Glanzwinkel durchweg dieselben sind. Die Ursache dieser Erscheinung liegt bekanntlich in der Eigenschaft der sin-Funktion: während Abweichungen der Glanzwinkel vom berechneten Wert

[1]) Die Glasskale wurde mit einem Zeiss-Komparator geprüft. In diesem Zusammenhang danken wir ergebenst Herrn Prof. Dr. A. Petrikaln. — [2]) Zwar gehört diese Aufnahme zu den besten; die übrigen unterscheiden sich von dieser nur dadurch, daß einzelne stärkere Abweichungen auftreten. Der Mittelwert der Gitterkonstanten liegt auch bei diesen innerhalb der Fehlergrenze.

starke Schwankungen der Gitterkonstanten bei kleinen Winkeln hervorrufen, sind dieselben Abweichungen bei größeren Winkeln an den Konstanten kaum zu bemerken. Es ist deshalb auch hier, gleich den Methoden von van Arkel und von Kettmann, sicherer, die letzten Interferenzlinien zur Bestimmung der Gitterkonstanten zu verwenden. Zweckmäßig verfährt man so, daß man jede Linie von etwa 35° an zur Berechnung der Gitterkonstante benutzt und dann das Mittel von denjenigen Werten bestimmt, von wo an die Konstanten die geringsten Schwankungen aufweisen. So wurden beim NaCl alle Linien (s. Tabelle 3), beim Silber die mit 55° und beim Kupfer die mit 45° beginnend zur Berechnung der Gitterkonstante verwandt. Man gelangt so zu Werten, die sehr nahe den nach den besten Präzisionsmethoden bestimmten liegen. Auf diese Weise wurde für NaCl $a = 5{,}6258$, für Ag $a = 4{,}0770$ und für Cu $a = 3{,}6075$ Å gefunden (die besten Werte nach anderen Methoden sind: 5,626, 4,0776 und 3,6080). Der mittlere quadratische Fehler der Mittelwerte schwankte je nach Güte der Aufnahme zwischen $\pm$ 0,0003 und 0,0008 Å.

5. Folgerungen. Das beschriebene Verfahren erlaubt die Gitterkonstanten verschiedener Stoffe auf rein experimentellem Wege mit einer kleinen Kamera unter geringem Aufwand von Rechenarbeit und *ohne Vergleichssubstanzen aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen allein genau zu bestimmen.* Das Verfahren gewinnt noch an Sicherheit, wenn man längere Blenden (oder feineren Strahl) und größere Kameradurchmesser wählt.

Die Betrachtung der NaCl-Aufnahmen zeigt, daß die gemessenen größten Glanzwinkel den berechneten um Beträge nachstehen (0,13 bis 0,19°, Tabelle 3), die die Fehlergrenzen der Methode weit übersteigen. Die Folge ist natürlich — ein Ansteigen der Gitterkonstanten. Daß es sich hier nicht um einen Kamerafehler handelt, beweisen unter denselben Umständen angestellte Ag-Aufnahmen, bei denen auch Glanzwinkel bis zu 80° auftraten, jedoch mit den normalen Schwankungen[1]). Da es sich um eine so wichtige Vergleichssubstanz handelt, sollen noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Jedenfalls beweisen diese NaCl-Aufnahmen, daß die Extrapolationsverfahren zur Bestimmung der Gitterkonstante nicht in allen Fällen zuverlässig genug sind.

Riga, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

[1]) Über die Abweichungen von der Braggschen Beziehung siehe P. P. Ewald in Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XXIII/2, S. 294; A. E. Lindh in Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys. XXIV/2, S. 94.

Zur Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive.

Von **Hans Blume** in Dortmund.

(Eingegangen am 15. Februar 1935.)

In einer früheren Mitteilung hat der Verfasser das mathematische Problem eines Kalküls für finite Kollektive untersucht und gefunden, daß für sie im wesentlichen die v. Misesschen Rechenoperationen der Mischung, Teilung, Verbindung und Regellosigkeit gültig sind. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dieser Kalkül zunächst mit Erfolg auf die physikalischen Probleme der Wiederholungsvorgänge angewandt werden kann. Zu dem Zweck wird zuvor festgestellt, wie eine Elementenfolge beschaffen sein muß, wenn für sie der mathematische Kalkül finiter Kollektive gültig sein soll, und bewiesen, daß sich derartige Elementenfolgen nach einem einfachen mathematischen Ausgleichsprinzip bilden lassen. Dies gibt dann die Möglichkeit für die Definition eines physikalischen Wahrscheinlichkeitsbegriffs. Seine Fruchtbarkeit und seine Vorteile werden anschließend in der Anwendung auf Wiederholungsvorgänge ausführlich dargestellt.

Vorbemerkung.

In einer früheren Mitteilung[1]) hat der Verfasser für finite Kollektive rein mathematisch gezeigt, in welchem Sinne diese den vier von Misesschen Grundoperationen genügen. In § 4 dortselbst war dann versucht worden, den bewiesenen Kalkül auf Elementenfolgen anzuwenden, die aus diesen finiten Kollektiven aufgebaut waren. Eine derartige Elementenfolge war die dort definierte *F*-Folge. Eine genauere Untersuchung ergibt jedoch, daß es noch allgemeinere Elementenfolgen als die *F*-Folgen gibt, auf welche der Kalkül finiter Kollektive angewandt werden kann. Diese Elementenfolgen werden, wie im folgenden zunächst gezeigt wird, nach einer einfachen rein mathematischen Vorschrift gebildet. Für diese neuen so gebildeten Elementenfolgen ist es charakteristisch, daß es ganz gleichgültig ist, ob sie finit oder infinit sind. Die Gültigkeit der vier v. Misesschen Grundoperationen wird dadurch nicht beeinflußt. Darauf wird das rein mathematische Bildungsprinzip dazu benutzt, die Definition einer physikalischen Wahrscheinlichkeit zu schaffen, und weiter dargelegt, daß sie sich für die Behandlung von Wiederholungsvorgängen für die Praxis als äußerst fruchtbar erweist. Auf die Bemerkungen von Reichenbach zu seiner zitierten Arbeit wird der Verfasser am Schluß der vorliegenden Arbeit näher eingehen, weil sich nach Behandlung des Anwendungsproblems der hier mitgeteilten

[1]) Hans Blume, ZS. f. Phys. **92**, 232, 1934.

Theorie besser zeigen läßt, inwiefern sie sich von der Reichenbachschen grundsätzlich unterscheidet und inwiefern sie weiterreicht als die v. Misessche Theorie.

I. Mathematische Grundlegung der physikalischen Theorie.

1. Bildungsvorschrift und Häufigkeitsverteilung. Wir denken uns die Menge der k positiven ganzen Zahlen $\varkappa = 1, 2, \ldots, k$ gegeben und bezeichnen sie als einen Merkmalbereich M aus k Merkmalelementen. Mit diesen k Zahlen bilden wir sämtliche Kombinationen zu je n Elementen mit Wiederholung, greifen eine beliebige Kombination heraus und benennen sie mit $S_n^{(1)}$. An diese hängen wir weitere Merkmalelemente aus M an, und zwar derart, daß folgende Vorschrift erfüllt bleibt:

Faßt man in der Folge sämtliche Serien von je n lückenlos aufeinanderfolgenden Elementen, von vorn beginnend, zusammen und bezeichnet sie der Reihe nach mit $S_n^{(\nu)}$ $\nu = 1, 2, 3 \ldots$, so soll jede der oben definierten Kombinationen gleich oft vorkommen.

Aus mathematischen Gründen folgt, daß die letzten $n-1$ Elemente der Gesamtfolge mit ihren $n-1$ Anfangselementen übereinstimmen müssen. Daher genügt es, für die Gesamtfolge genau $N = c \cdot k^n$ Elemente anzunehmen, wo c eine positive ganze Zahl ist. Will man dann am Schluß der Gesamtfolge ein $S_n^{(r)}$ herausgreifen, wo nur $m < n$ Elemente bis zum Schluß der Gesamtfolge zur Verfügung stehen, so denkt man sich die ersten $n - m$ Elemente der Gesamtfolge der Reihe nach zur Auffüllung der betreffenden Serie hinzugefügt. Ferner ergibt sich aus Symmetriegründen sofort, daß in der Gesamtfolge jedes Merkmal $\varkappa = 1, 2, \ldots, k$ genau gleich oft vorkommt, d. h. jedes Merkmalelement hat die relative Häufigkeit $1/k$. Man sagt, die Gesamtfolge besitzt in bezug auf die einzelnen Merkmalelemente eine Gleichverteilung. Wir wollen uns jedoch nicht auf derartige Gesamtfolgen beschränken, sondern auch solche betrachten, die keine Gleichverteilung besitzen. Allerdings wird es sich im folgenden als zweckmäßig erweisen, wenn wir uns jede Gesamtfolge, die keine Gleichverteilung besitzen soll, aus einer solchen mit Gleichverteilung abgeleitet denken. Soll z. B. zu dem Merkmalbereich M (1, 2) eine Gesamtfolge gebildet werden, in der die relative Häufigkeit der „1" gleich $^1/_3$ und der „2" gleich $^2/_3$ ist, so gehen wir folgendermaßen vor: Man bildet zu M (1, 2, 3) die Gesamtfolge für ein festes n nach der angegebenen Bildungsvorschrift, wendet dann auf sie eine Mischungsoperation an, indem man alle Elemente „2" und „3" durch „2" ersetzt, und erhält so die gewünschte Folge. Die vorgegebenen relativen Häufigkeiten denkt man sich zu einer Gesamtheit T zusammen-

gefaßt und nennt sie die zu M gehörige Verteilung. Ist nun allgemein ein Merkmalbereich M $(1, 2, \ldots, k)$ und eine zugehörige Verteilung T $(q_1, q_2, \ldots, q_k)$ gegeben, so ist man immer in der Lage, eine entsprechende Gesamtfolge zu bilden. Man sucht zu dem Zwecke zunächst den Hauptnenner t der vorgegebenen Verteilungswerte in T, bildet sämtliche Kombinationen einer positiven ganzen Zahl n aus t Merkmalelementen mit Wiederholung und stellt die Gesamtfolge mit einer Gleichverteilung in diesen t Merkmalelementen her. Durch eine geeignete Mischungsoperation verwandelt man dann die so erhaltene Gesamtfolge in eine mit dem gewünschten Merkmalbereich M und der vorgegebenen Verteilung T. Eine derart zu gegebenem M und T mit festem n gebildete Gesamtfolge soll in folgendem eine „Wahrscheinlichkeitsfolge" heißen und kurz als „W-Folge" bezeichnet werden.

2. *Häufigkeitsverteilung in den Serien einer W-Folge.* Wir denken uns M $(1, \ldots, k)$ und T $(q_1, \ldots, q_k)$ gegeben, zu ihnen bei festem n eine W-Folge nach Abschnitt 1 gebildet und folgende Frage aufgeworfen: Wie groß ist die relative Häufigkeit derjenigen Serien $S_n^{(\nu)}$ in W, in denen das Merkmalelement $\varkappa$ genau $x_\varkappa$-mal vorkommt $(\varkappa = 1, 2, \ldots, k)$? Um dieses zu beantworten, bilden wir die „Erzeugende Funktion":

$$(q_1 t_1 + q_2 t_2 + \cdots + q_k t_k)^n = \sum_{x_\varkappa} w_n(x_\varkappa) \cdot t_1^{x_1} t_2^{x_2} \cdots t_k^{x_k}, \qquad (1)$$

wobei rechts zu summieren ist über alle Kombinationen $x_\varkappa$ $(\varkappa = 1, 2, \ldots, k)$, deren Summe n ist. Der Faktor $w_n(x_\varkappa)$ gibt dann die gesuchte relative Häufigkeit an. Wir denken uns nun jede Serie $S_n^{(\nu)}$ aus W daraufhin untersucht, wie oft jedes Merkmal aus M in ihr vorkommt. Trotz der dabei auftretenden Mannigfaltigkeit im einzelnen gilt folgende Aussage: *Ist n bei der Bildung der W-Folge sehr groß genommen, so kommen in fast sämtlichen Serien $S_n^{(\nu)}$ in W die Merkmale des Bereiches M ungefähr so oft vor, wie die Verteilung T für W angibt.*

Die Richtigkeit dieses Satzes ist leicht nachzuweisen. In Band I „Wahrscheinlichkeitsrechnung" weist v. Mises S. 410ff. nach, daß $w_n(x_\varkappa)$ als Grenzfunktion eine k-dimensionale Gaußsche Funktion besitzt, deren Hauptachsen in die Koordinatenrichtungen fallen und deren Hauptstreuungskomponenten im $x_\varkappa$-Raum gleich $n q_1$, $n q_2$, $\ldots$, $n q_k$ sind. Daraus ergibt sich aber mathematisch sofort folgendes: Werden die Größen ε und ϑ beliebig klein vorgegeben, so läßt sich ein n_1 berechnen derart, daß für jedes $n > n_1$ die Anzahl derjenigen Serien $S_n^{(\nu)}$, in denen die relative Häufigkeit des Merkmals $\varkappa = 1, 2, \ldots, k$ um weniger als ε von dem Wert $q_\varkappa$ abweicht, im Verhältnis zu allen $S_n^{(\nu)}$ in W einen größeren Bruchteil als $1 - \vartheta$ ausmacht. Damit ist aber die angeführte Behauptung bewiesen.

3. Gültigkeit der vier Grundoperationen. Man ersieht ohne Schwierigkeit, daß die beiden Operationen der Mischung und Teilung für W-Folgen im gleichen Sinne gültig sind, wie v. Mises sie angibt. Einer besonderen Unte-suchung bedarf aber die Anwendung der Verbindungsoperation, da sie sich von der Art, wie v. Mises sie braucht, unterscheidet. Wir denken uns zwei Wahrscheinlichkeitsfolgen W und W' mit gleichem n zu M, T und M', T' gebildet. Nun verbinden wir jedes $S_n^{(\nu)}$ aus W mit jedem $S_n'^{(\mu)}$ aus W' bei gleichen Werten für n. Es ist klar, daß wir dann nur Verbindungen erhalten aus dem Merkmalbereich

$$M \cdot M' = M'' (11', 12', \ldots, kk'). \tag{2}$$

Untersucht man die in diesen Verbindungen auftretenden relativen Häufigkeiten der $k \cdot k'$ zweidimensionalen Merkmale aus M'', so wird natürlich alles Mögliche eintreten. Für große Werte von n läßt sich auch hier eine sehr einfache Aussage machen. Zur leichteren Formulierung bilden wir aus den gegebenen Verteilungen T und T' eine neue, indem wir beide kombinatorisch multiplizieren und erhalten:

$$T \cdot T' = T'' (q_1 q_{1'}, q_1 q_{2'}, \ldots, q_k q_{k'}). \tag{3}$$

Der angekündigte Satz lautet: *Ist n sehr groß, so wird in fast sämtlichen entstandenen Verbindungen das Merkmalelement $\varkappa\varkappa'$ aus M'' ungefähr so oft vorkommen, wie das ihm entsprechende Produkt $q_\varkappa \cdot q_{\varkappa'}$ in T'' angibt* ($\varkappa = 1, 2, \ldots, k$; $\varkappa' = 1', 2', \ldots, k'$). Die Richtigkeit ergibt sich aus einem Satze, den der Verfasser in seiner Arbeit (l. c.) in § 5 bewiesen hat. Um ihn formulieren zu können, schicken wir folgendes voraus: Zu jedem beliebig klein vorgegebenen ε gibt es je eine Teilmenge von solchen Serien $S_n^{(\nu)}$ aus W und $S_n'^{(\mu)}$ aus W', in denen die relative Häufigkeit des Merkmals $\varkappa$ bzw. $\varkappa'$ um weniger als ε von den Werten $q_\varkappa$ bzw. $q_{\varkappa'}$ abweicht, wenn nach Vorgabe von ε die Zahl n genügend groß gewählt wird. Bringt man zunächst jede Serie dieser einen Teilmenge aus W mit jeder Serie der entsprechenden Teilmenge aus W' zur Verbindung, so gilt für die so entstandenen Verbindungen, falls eine Gleichverteilung vorliegt, folgendes: Sind $\vartheta' > 0$ und $\eta > 0$ beliebig klein vorgegeben, so lassen sich die Werte n_2 und ε berechnen derart, daß diejenigen Verbindungen aus den definierten Teilmengen, in denen die relative Häufigkeit des Merkmals $\varkappa\varkappa'$ um weniger als η von dem durch (3) zugeordneten Produkt $q_\varkappa q_{\varkappa'}$ abweicht, im Verhältnis zu allen Verbindungen aus diesen Teilmengen mindestens den Bruchteil $1 - \vartheta'$ betragen, wenn nur $n > n_2$ gewählt wird. Durch die Heranziehung dieses Satzes ergibt sich zunächst ohne weiteres die Behauptung über die Verbindung *aller* Serien aus W und W' mit Gleichverteilungen. Sind nämlich n_2 und ε aus ϑ' und η

nach dem Hilfssatz bestimmt, so kann man aus ϑ und ε nach Abschnitt 2 die Zahl n_1 bestimmen. Bildet man dann W und W' aus den Merkmalbereichen M und M' und deren Verteilungen T und T' mit einem gemeinsamen Werte für $n > n_1$ und $n > n_2$, so ist die Behauptung erfüllt. Dieser Satz ist nicht auf W-Folgen mit Gleichverteilung beschränkt. Nach Abschnitt 1 wird nämlich jede W-Folge mit Nichtgleichverteilung aus einer entsprechenden mit Gleichverteilung durch Mischung abgeleitet. Liegt nun eine erstere vor, so denken wir uns die zugehörige letztere hergestellt, aus der die erstere durch Mischung hervorgegangen ist. Nun wird es offenbar für das Ergebnis der Verbindung gleichgültig sein, ob man erst die Mischung und dann die Verbindung vornimmt oder umgekehrt vorgeht. Für letzteren Fall gilt aber unser abgeleiteter Satz über Verbindbarkeit; damit also auch für den ersteren Fall. Ein entsprechender Satz gilt sinngemäß über die Verbindung von allgemein $m \geqq 2$ W-Folgen. Er soll jedoch hier nicht abgeleitet werden, da er sich durch sukzessive Anwendung der einfachen Verbindung ergibt. Das Ergebnis des Abschnitts 3 fassen wir kurz in folgendem Satz zusammen: *W-Folgen sind immer quasiverbindbar für großen Wert von n.*

Diese Tatsache hat eine wichtige Folgerung für die Regellosigkeit in einer W-Folge. Ist nämlich die Gesamtzahl der Elemente in W gleich N, so bildet man aus N Elementen alle Kombinationen mit Wiederholung zu je m Gliedern. Wenn $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_m$ eine beliebige derartige Kombination ist, so fassen wir je diejenigen m Elemente aus W zu einer Teilmenge zusammen, welche die Nummern $\mu_1 + \nu$, $\mu_2 + \nu$, ..., $\mu_m + \nu$ ($\nu = 0, 1, 2, \ldots, n-1$) besitzen. Wird dies für jede der definierten Kombinationen mit Wiederholung durchgeführt, so ergibt sich, daß fast alle derartigen Teilmengen für jedes Merkmal aus M ungefähr die gleiche relative Häufigkeit besitzen wie W selbst für dasselbe Merkmal, wenn m genügend groß angenommen und n nach Verfügung über m passend groß gewählt wird. (Der Beweis hierfür ist völlig gleich dem in der zitierten Arbeit des Verfassers, S. 243—244 für F-Folgen.) Diese Eigenschaft sei, kurz ausgedrückt, folgendermaßen bezeichnet: *Für sehr große Werte von n ist die W-Folge quasiregellos.*

4. Allgemeine Besprechung der Eigenschaften einer W-Folge. Überblicken wir die mitgeteilten Eigenschaften der W-Folgen, so ist zunächst zu beachten, daß die Bildungsvorschrift in sich nichts über die relative Häufigkeit der Serien bzw. irgendwelcher Teilmengen einer W-Folge aussagt. Als logische Folgerung ergibt sich aus ihr, daß, wenn wir n genügend groß wählen, fast alle Serien der W-Folge ungefähr die gleiche Verteilung besitzen wie W selbst.

Ist n sehr groß, so wird die W-Folge in ihren Einzelteilen noch homogener insofern, als nach der Gültigkeit der Regellosigkeit in dem angegebenen Sinne fast alle möglichen Teilmengen von m Elementen aus ihr ungefähr die gleiche Verteilung wie W selbst besitzen. Denkt man sich also eine Folge von W-Folgen aus gleichen M und T gebildet, indem man bei der Bildung die Serienzahl n eine unendliche Folge passender positiver ganzer Zahlen durchlaufen läßt und dabei jede vorhergehende W-Folge als Anfangsstück der folgenden auffaßt, so erhält man eine infinite Elementenfolge. Von dieser ist zwar aus ihrer Bildungsvorschrift nicht bekannt, welches Element aus M an einer beliebig herausgegriffenen Stelle sich befindet, wohl aber gelten für die Anfangsstücke, die genau eine W-Folge bilden, die bewiesenen Eigenschaften dieser Folgen. Es ist also bei derartigen Gesamtfolgen logisch klar und daher nicht verwunderlich, daß bei großen Werten von n die Wahrscheinlichkeitseigenschaften besser und häufiger auftreten als bei kleinem n. Außerdem ergibt sich, daß das Problem finiter oder infiniter Elementenfolgen das Erfülltsein dieser Eigenschaften gar nicht beeinflußt. Auf weitere Eigenarten der W-Folgen wird bei Behandlung der Anwendung eingegangen.

5. Definition einer physikalischen Wahrscheinlichkeit. Die bisherigen Ausführungen geben die Möglichkeit zur Definition einer physikalischen Wahrscheinlichkeit. Wir beschränken uns zunächst auf Wiederholungsvorgänge und behalten uns eine Anwendung auf Massenvorgänge der physikalischen Statistik vor. Die Definition lautet: *Eine Menge von Wiederholungsvorgängen unterliegt einer physikalischen Wahrscheinlichkeit, wenn ihr eine Elementenfolge zugeordnet werden kann, die den Bedingungen einer W-Folge genügt.*

Eine solche empirische Elementenfolge muß also für einen bestimmten Merkmalbereich M, eine Verteilung T und für ein oder mehrere oder auch für eine unendliche Folge von positiven ganzen Zahlen n dem Bildungsgesetz für W-Folgen genügen, wie Abschnitt 1 und 4 angibt. T heißt dann die zur W-Folge gehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die Verteilungszahl q_x heißt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Merkmalelementes x in W. M und T können arithmetisch und geometrisch sein. Die bekannten Formeln für den Erwartungswert und die Streuung einer Verteilung bleiben bestehen.

II. Prüfung an der Erfahrung.

1. Anwendung der Theorie bei großen Werten von n. Praktische Bedeutung haben nur W-Folgen mit großer Elementenzahl n in den Serien, da erst für sie die Wahrscheinlichkeitseigenschaften gültig sind. Wenn wir

uns jetzt solchen Folgen zuwenden, so ist es wohl *grundsätzlich* auch für große Werte von n möglich, nachzuprüfen, ob die Bedingungen für das Vorhandensein einer physikalischen Wahrscheinlichkeit erfüllt sind oder nicht, und zwar ist diese Prüfung mit alternativer Entscheidbarkeit möglich. *Praktisch* allerdings dürfte diese Nachprüfung wegen der großen Zahl der möglichen Fälle bei der Untersuchung kaum möglich sein. Aber dies ist auch nicht nötig. Wenn eine experimentell gegebene Elementenfolge vorliegt, so wird ihr zugehöriger Merkmalbereich M wohl immer leicht feststellbar sein. Auch die Verteilung T wird sich annähernd genau leicht finden lassen. Wenn nämlich die Elementenfolge als Teil einer W-Folge aufgefaßt werden soll, so müssen bei großem n fast alle Serien dieser Folge ungefähr dieselbe Verteilung besitzen wie die gesuchte Gesamtverteilung. Stellt man also in der Experimentalfolge ein starkes Vorherrschen von Serien mit annähernd gleichen Verteilungen fest — nur derartige Folgen kommen wohl für die Praxis der Wiederholungsvorgänge in Frage —, so kann man induktiv auf die Gesamtverteilung T rückschließen und die Experimentalfolge als Teil einer W-Folge mit diesen Werten von M, T, n ansehen. Darauf lassen sich alle weiteren Eigenschaften dieser Folge voraussagen und im Experiment nachprüfen. Greifen wir ein Beispiel heraus:

Angenommen, jemand hat eine dünne physikalisch vollkommen symmetrische Scheibe, deren Unter- und Oberseite als solche erkennbar und mit „0" bzw. „1" bezeichnet sind. Wenn er mit der Scheibe wirft, so entsteht eine Elementenfolge aus „0" und „1". Es fragt sich, ob man vor Beginn des Spiels etwas über die Bauart der entstehenden Folge aussagen kann. Man ist allgemein der Überzeugung, daß die Art des Würfelns die Eigenschaften der Wurfergebnisse wesentlich beeinflußt. Daraus folgt, daß man diese Art vorher so weit genau festlegen müßte, wie sie die zu entstehende Elementenfolge beeinflussen wird, falls man überhaupt eine Aussage vor Beginn des Würfelns machen will. Aber eine derartige allgemeine kausale Verknüpfung von Bauart der Folge mit der Art des Würfelns hat sich als unmöglich in quantitativer Hinsicht herausgestellt. Nimmt man nun an, die entstehende Folge würde eine W-Folge, so gilt es zunächst, die Frage der zugehörigen Verteilung zu lösen. Man kann dann einmal so vorgehen, daß man eine bestimmte Folge auswürfelt und die relative Häufigkeit in Serien für ein beliebig herausgegriffenes n nachprüft. Stellt sich heraus, daß für einen Wert n oder für eine Menge solcher Werte eine annähernde Gleichverteilung in fast allen Serien $S_n^{(\nu)}$ auftritt bzw. wenigstens stark vorherrscht, so ist es in das Ermessen gestellt, ob man annehmen will, die zugehörige Verteilung T sei eine Gleichverteilung oder nicht. Man kann

jedoch auch die Erfahrung auswerten, daß man im allgemeinen, wenn man „unbewußt" würfelt, ein solches Vorherrschen der Gleichverteilung bisher festgestellt hat, und daher kann man von vornherein eine Gleichverteilung als zweckmäßig zugrunde legen, wenn die Scheibe physikalisch vollkommen symmetrisch ist. Tut man dies und setzt voraus, es seien die Bedingungen für die physikalische Wahrscheinlichkeit erfüllt, so läßt sich für die entstehende Folge alles voraussagen, was W-Folgen der angenommenen Art an Eigenschaften besitzen. Welcher Art und von welcher praktischen Bedeutung diese sind, soll weiter unten an Zahlenbeispielen gezeigt werden. Wir haben in unserem Beispiel bei symmetrischer Bauart der Scheibe Gleichverteilung angenommen. Allgemein scheint die Erfahrung diesen Ansatz zu rechtfertigen, und man bezeichnet auch gemeinhin umgekehrt einen Würfel als „falsch", wenn beim Würfeln in der Folge keine Gleichverteilung eintritt. Wie stellt sich unsere Theorie zu dieser Frage? Wir haben beim Aufbau der mathematischen Seite darauf hingewiesen, daß wir uns jede W-Folge mit Nichtgleichverteilung aus einer entsprechenden mit Gleichverteilung abgeleitet denken. Man kann daher W-Folgen mit Gleichverteilung mathematisch als das Primäre ansehen. Physikalisch hat man grundsätzlich drei Faktoren zu berücksichtigen: Bauart der Scheibe, Art des Würfelns, Bauart der Elementenfolge. Der dritte hängt von den beiden ersten ab, und diese beiden sind unabhängig voneinander. Will man über die Abhängigkeit des dritten von dem ersten allein etwas aussagen, so muß dabei über den zweiten verfügt werden. Dies könnte man sich so denken, daß man eine maschinelle Vorrichtung zum Würfeln hat, die makroskopisch immer die gleichen Bewegungen beim Würfeln ausführt. Es liegt dann offenbar in unserem fraglichen Falle die Annahme zugrunde, daß man mit einer solchen Würfelmaschine bei symmetrischer Würfelscheibe eine Gleichverteilung und bei unsymmetrischer eine Nichtgleichverteilung erhalten würde. Unsere Theorie kann nicht den Grund angeben, warum der Symmetrie der Würfelscheibe bei gleichem Würfeln die Gleichverteilung und der Unsymmetrie der Scheibe die Nichtgleichverteilung entspricht. Aber sie gibt mathematisch an, daß die Nichtgleichverteilung einer W-Folge bedingt ist durch das bevorzugte Auftreten von Serien mit der betreffenden Verteilung für W.

Ehe wir aus diesem Sachverhalt weitere Schlüsse ziehen, bringen wir einige quantitative Angaben, die sich nach der Theorie rechnerisch ergeben:

Wenn wir zu unserem Beispiel der dünnen symmetrischen Scheibe zurückkehren und eine Wahrscheinlichkeit mit Gleichverteilung postulieren, so lassen sich über die entstehende Folge bestimmte Aussagen machen:

Wenn z. B. $n \geqq 17000$, d. h. die Zahl der Würfe ein ganzzahliges Vielfaches von 2^{17000} ist, so werden mindestens 99 % aller Serien $S_n^{(\nu)}$ relative Häufigkeiten zwischen den Werten 0,49 und 0,51 besitzen.

Führt man eine Verbindungsoperation durch, indem man jede Serie $S_n^{(\nu)}$ einmal mit jeder anderen verbindet und $n \geqq 2{,}85 \cdot 10^6$ wählt, so werden mehr als $997^0/_{00}$ aller entstehenden Verbindungen für die zweidimensionalen Merkmalelemente relative Häufigkeiten besitzen, die zwischen den Werten 0,24 und 0,26 liegen. Die Theorie sagt also nichts darüber aus, ob eine Einzelverbindung zweier Serien diese relative Häufigkeiten besitzt. Andererseits könnte man durch Induktion schließen, daß in diesem Falle praktisch fast jede irgendwie herausgegriffene Verbindung zweier solcher Serien diese Verteilung besitzt. Quantitativ die gleiche Aussage gilt, wenn man zwei dünne symmetrische Scheiben zusammen auswürfelt und voraussetzt, daß die gleichzeitige Anwesenheit beider Scheiben nicht hindert, daß die Elementenfolge jeder Einzelscheibe eine Wahrscheinlichkeitsfolge mit Gleichverteilung ergibt, d. h. kurz ausgedrückt, wenn man die beiden Folgen von Einzelvorgängen als „unabhängig" voneinander annehmen kann.

Auch die Frage nach der Iteration der Einzelmerkmale „0" und „1" beim Spiel mit einer Scheibe läßt sich nach unserer Theorie beantworten, und zwar unter Heranziehung der v. Misesschen Ableitung Band I, S. 101 ff. Man sieht sofort, daß die dort ausgeführten Rechnungen ohne weiteres auch für unsere Theorie gelten. Als Erwartungswert a für das Auftreten einer m-fachen Iteration eines der beiden Merkmalelemente in den Serien $S_n^{(\nu)}$ ergibt sich so für den Fall einer alternierenden Gleichverteilung die Formel

$$a = \frac{n}{2^{m+1}}. \tag{4}$$

Nimmt man z. B. $m = 17$, so muß man zur Bildung von W die Serienzahl $n = 2^{18} \sim 262000$ wählen, um für den Wert a die Größe 1 zu erhalten. Praktisch bedeutet dies, daß in einer derartigen W-Folge mit $n_1 = 2^{18}$ bei Gleichverteilung *durchschnittlich* jede Serie $S_{n_1}^{(\nu)}$ einmal eine Siebzehner-Iteration enthält. R. v. Mises hat gezeigt[1]), daß Formel (4) in beachtenswerter Übereinstimmung mit Elementenfolgen steht, die Marbe bei der Prüfung von Geburtsregistern gefunden hat. Da die v. Misesschen Rechnungen zur Ableitung der Iterationsformel auch für unsere Theorie gelten, so ergibt sich, daß die Übereinstimmung mit der Praxis im gleichen Sinne für unsere Theorie gilt wie für die v. Misessche.

In bezug auf die Regellosigkeit lehrt die Rechnung nach der Theorie folgendes: Ist $n \geqq 10^{28000}$, so werden 96 % aller möglichen Teilmengen aus W,

[1]) R. v. Mises, Naturwissensch. 22, 747 ff., 1934.

die je irgendwelche 29000 Glieder aus W enthalten, eine relative Häufigkeit für jedes Merkmal besitzen, die zwischen den Werten 0,49 und 0,51 liegt, wenn wir den Fall der symmetrischen dünnen Scheibe ins Auge fassen. Man darf vielleicht in diesem Falle schließen, daß praktisch fast jede Teilmenge aus 29000 Elementen aus W ungefähr die relative Häufigkeit 0,5 für jedes Merkmal besitzt. Da in dieser Arbeit keine erschöpfende Behandlung des Anwendungsproblems gegeben werden soll, mögen die angegebenen Beispiele zur Charakteristik genügen.

2. Zusammenfassung. Wenn man die Eigenschaften der Theorie rückschauend überblickt, so ersieht man, daß man alle Aufgaben, soweit sie sich auf Wiederholungsvorgänge beziehen, mit ihr grundsätzlich rechnerisch erledigen kann. Dabei stimmt die Durchführung dieser Rechnungen fast vollkommen mit dem v. Misesschen Kalkül überein, wenn auch der Sinn der Deutung bei allen Fragen, die der Verbindungsoperation unterliegen, ein anderer ist. Dies rührt daher, weil bei der Verbindung finiter Kollektive über die Einzelverbindung allgemein sich nichts aussagen läßt, sondern nur über die Gesamtheit aller Verbindungen zweier Kollektivklassen, wie der Verfasser in seiner Arbeit (l. c.) bewiesen hat. Für die Verbindung der Serien $S_n^{(r)}$ zweier W-Folgen mit gleichem n bedeutet dies, man kann nur den Prozentsatz der Verbindungen angeben, die im Verhältnis zu allen möglichen Verbindungen der Verbindungsregel genügen. Dieser Prozentsatz strebt mit größer werdendem n gegen 100 und kann für große n berechnet werden. Dies hat zur Folge, daß über die Gültigkeit der Verbindungsregel eine Häufigkeitsaussage gilt ähnlich wie für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Merkmalelementes in W. Mithin hat man nie eine Gewißheit darüber, ob die Verbindung zweier Einzelserien der Verbindungsregel genügt, sondern nur eine mit $n \to \infty$ gegen den Wert 1 konvergierende Wahrscheinlichkeit.

Reichenbach hat in dieser Zeitschrift eine Bemerkung über die Arbeit des Verfassers (l. c.) gebracht[1]). Er gibt dort eine Charakterisierung der verschiedenen Arten von möglichen Wahrscheinlichkeitsrechnungen, der ohne weiteres zuzustimmen ist. Die Bemerkung des Verfassers über eine „neue" Logik bedeutet in dem Zusammenhang seiner Arbeit lediglich, daß Reichenbach die strenge alte Alternativlogik aufgibt, um das Anwendungsproblem zu lösen. Im weiteren Verlauf seiner Bemerkung macht nun Reichenbach Ausführungen über die Theorie finiter Kollektive, die zu Mißverständnissen führen könnten. Es muß

[1]) H. Reichenbach, ZS. f. Phys. **93**, 792, 1935.

deshalb zunächst einmal betont werden, daß es nicht richtig wäre, anzunehmen, eine mathematische Theorie finiter Kollektive könne selbst nur wieder auf finite Elementenfolgen angewandt werden. Tatsächlich ergibt ja auch die vorliegende Arbeit, daß man solche infiniten Elementenfolgen bilden kann, und es zeigt sich weiter, daß es für unsere Theorie in bezug auf die Anwendung belanglos ist, ob man Elementenfolgen der Praxis als finit oder infinit auffaßt. Die Theorie umfaßt beide Fälle ohne Unterschied. Reichenbach kommt dann noch auf die Bedeutung der Induktion in der Theorie des Verfassers zu sprechen. Um dies klarzustellen, kann man vielleicht so sagen: Reichenbach will die Wahrscheinlichkeitsprobleme lösen unter Zugrundelegung einer „besonderen Wahrscheinlichkeitslogik . . ., in der es induktive Entscheidbarkeit gibt" (Erkenntnis Bd. I, 1930, S. 170 oben). Unsere Theorie bleibt vollständig im Rahmen der alten Logik mit alternativer Entscheidbarkeit und ist weiter nichts als eine gewöhnliche physikalische Theorie wie z. B. die geometrische Optik. Wie es hier zweckmäßig ist, genügend dünnen Lichtstreifen geometrische Geraden zuzuordnen, so will auch sie zeigen, daß es für die Behandlung von Wiederholungsvorgängen zweckmäßig ist, diesen unsere angegebenen Wahrscheinlichkeitsfolgen zuzuordnen. Ebensowenig wie irgendeine andere physikalische Theorie das Induktionsproblem lösen will, beabsichtigt auch unsere Theorie es zu tun. Sie macht lediglich in gleichem Sinne Gebrauch von ihr wie andere physikalische Theorien auch. Die gleiche Auffassung von seiner Theorie hat auch v. Mises immer wieder bekundet.

Zum Schluß seiner Ausführungen stellt Reichenbach die Forderung auf, daß nur eine solche Wahrscheinlichkeitstheorie Wert hat, die Zukunftsaussagen machen kann. Eine Prüfung der Ausführungen über die Anwendung unserer Theorie wird ergeben, daß sie diesem selbstverständlichen Grundsatz gerecht wird. In diesem Zusammenhang soll jedoch folgendes nicht unerwähnt bleiben: In II, Abschnitt 1 haben wir die Frage nach einem „falschen" Würfel angeschnitten, und es ist ein altbewährter Erfahrungsgrundsatz, daß, wenn ein Würfel unsymmetrisch ist, er keine Gleichverteilung in der Folge der Wurfergebnisse besitzt; wohingegen bei Symmetrie des Würfels Gleichverteilung angenommen wird. Auch v. Mises nimmt diese Zuordnung bei seinen Ansätzen vor, ohne sie erklären zu können. Unsere Theorie ist nun in der Lage, diese allgemein angenommene Beziehung verständlich zu machen. Das Bildungsgesetz für W-Folgen, das unserer Definition für Wahrscheinlichkeit zugrunde liegt, schließt den Charakter eines *Ausgleichsprinzips* in sich, insofern als entweder alle Kombinationen von je n Gliedern aus k Elementen als gleich angenommen werden oder im Falle

einer Nichtgleichverteilung eine Ableitung aus einer W-Folge mit Gleichverteilung vorgenommen wird. Wenn wir nun erfahrungsgemäß immer wieder feststellen, daß Würfel mit symmetrischer Bauart eine Gleichverteilung besitzen, daß auch Gleichverteilung auftritt allgemein bei Spielen mit symmetrischen Ausgangsbedingungen und auch bei Naturvorgängen wie z. B. bei Vererbungsvorgängen, so können wir im Sinne unserer Theorie sagen, daß derartigen Vorgängen im allgemeinen unser angegebenes Ausgleichsprinzip zugrunde zu liegen scheint und daß es erst besonderer *Ursachen*, wie z. B. der Unsymmetrie des Würfels bedarf, um dieses Ausgleichsprinzip in der Richtung der Bevorzugung gewisser Einzelkombinationen abzuändern. In diesem Sinne gestattet also die Theorie einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Bauart eines Würfels und der seiner Elementenfolge anzunehmen, wenn man dabei die in II, Abschnitt 1 schon gemachte Einschränkung über die Art des Würfelns berücksichtigt.

Bei der Anwendung hat sich der Verfasser bewußt vorläufig auf Wiederholungsvorgänge beschränkt. Die Benutzung der Formel (1), die in der theoretischen physikalischen Statistik eine Rolle spielt, läßt wohl mit Recht schließen, daß die Theorie selbst dieser Beschränkung in der Anwendbarkeit kaum unterliegt.

Bemerkung bei der Korrektur. Während der Korrektur erhielt der Verfasser das Buch: „Logik der Forschung" von Karl Popper (Berlin, Jul. Springer, 1935). Bei der Behandlung des Wahrscheinlichkeitsproblems geht Popper in Vielem den Auffassungen parallel, die der Verfasser in seinen bisherigen Mitteilungen dargelegt hat. Doch bestehen auch starke Unterschiede schon in rein mathematischer Hinsicht. Popper, der sich durchweg auf Alternative beschränkt, behandelt nämlich bei der Ableitung des mathematischen Kalküls nicht die Frage der Verbindbarkeit endlicher Folgen im allgemeinen, wie der Verfasser es getan hat, sondern begnügt sich im wesentlichen mit dem Nachweis der Formel (1) obiger Mitteilung für den alternativen Sonderfall. Infolgedessen kommt Popper mathematisch zu einer Ableitung des fundamentalen Gesetzes der großen Zahlen, die sich auf Abschnittslängen, d. h. auf *lückenlose* Teilfolgen seiner Wahrscheinlichkeitsfolgen beschränkt, während der Verfasser dieses Gesetz für *beliebige* Teilfolgen ableitet. Damit hängt es wohl zusammen, daß Popper die „Kugellosigkeit" als Axiom einführt, während der Verfasser sie als logische Folgerung seines Satzes über Verbindbarkeit ohne Erweiterung seiner Voraussetzungen erhält.

Anfangsgründe der Thermodynamik.

Von **F. v. Krbek** in Bonn.

(Eingegangen am 12. Februar 1935.)

Die Hauptsätze und als *Anwendung* die Zustandsgleichung des idealen Gases.

Eine eiserne Kugel durchläuft bei Erwärmung eine Folge von Zuständen, bei denen sich ihr Volumen ändert, ohne daß wir dafür einen phänomenologisch-mechanischen oder elektromagnetischen Grund angeben könnten. Dieser Unzulänglichkeit abzuhelfen, führen wir mit Hilfe von Gedankenexperimenten eine neue physikalische Größe ein, die Temperatur. Sie wird quantitativ festgelegt durch das zugehörige Volumen der Kugel. Daß die einzelnen Zustände der Kugel auf unseren Wärmesinn als kalt oder warm in verschiedenen Abstufungen wirken, ist bei der Einführung der Temperatur nicht ausschlaggebend. Sinnesempfindungen sind bekanntlich nicht das Bestimmende bei der Einführung einer physikalischen Größe: wir machen ja keinen qualitativen Unterschied zwischen Radiowellen und Lichtempfindungen, trotzdem nur letztere auf unsere Augen einwirken.

Wir wollen weiter bei jedem Körper von Temperatur reden können. Prinzipiell ermöglicht wird dies durch die Übereinkunft, einem Körper die Temperatur der mit ihm in Berührung gebrachten eisernen Kugel zuzuschreiben, falls bei letzterer das Volumen infolge der Berührung außer mechanisch oder elektromagnetisch sich nicht ändert.

Sobald wir daran denken, uns nicht mit einem einzigen Thermometer zu begnügen, müssen wir unsere Zuflucht zu einer, allerdings durch die Erfahrung bestätigten Annahme nehmen. Diese Annahme lautet: berührt Körper 2 Körper 1 und Körper 3 Körper 1, ohne daß das Volumen von Körper 1 außer mechanisch oder elektromagnetisch sich ändert, dann wird durch räumliche Verlagerung, die die erwähnten beiden Berührungen nicht aufhebt, außer einer solchen mechanischen oder elektromagnetischen Ursprungs keine Änderung bei Körper 1 eintreten. Daraus folgt sofort: haben Körper 1 und Körper 2, ferner Körper 1 und Körper 3 dieselbe Temperatur, dann haben auch Körper 2 und Körper 3 dieselbe Temperatur. Man darf also davon reden, daß zwei Körper *gleiche* Temperatur haben. Damit haben wir die Möglichkeit, jeden Körper als Thermometer benutzen zu können, nachdem wir ihn an unserer eisernen Kugel geeicht haben, d. h. die eindeutige Abbildung seiner Temperaturangaben mit den Angaben der eisernen Kugel hergestellt haben. Darf man das Gesagte auf Volumen-

elemente anwenden, so hat man die Temperatur als Funktion des Ortes und der Zeit.

Aufgabe der Thermodynamik ist es nun, allgemein gültige Zusammenhänge der Temperatur mit den übrigen physikalischen Größen anzugeben.

Nach einer alltäglichen Erfahrung kann durch Reibung die Temperatur erhöht werden. Die zur Reibung aufgewandte mechanische Arbeit geht dabei in keine mechanische oder elektromagnetische Energie völlig über. Da wir an der bisher bewährten Konstanz der Energie festhalten wollen, müssen wir auf Grund des Gesagten eine neue Energieart, die Wärmemenge, einführen. Die zur Reibung verwandte Arbeit geht dann eben teilweise in Wärme über. Zur Möglichkeit dieser Ausdehnung des Energieerhaltungssatzes bedürfen wir der durch die Erfahrung gerechtfertigten Annahme, daß, wenn wir es so einrichten können, auf zwei verschiedene Arten ein isoliertes System gleich zu erwärmen, die Änderung unseres Vorrates an mechanischer und elektromagnetischer Energie in beiden Fällen dieselbe ist.

Damit haben wir den ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Bezeichnen wir die Gesamtenergie des Systems mit E, seinen Wärmegehalt mit Q und den Arbeitsvorrat mit A, so können wir den ersten Hauptsatz mit der Formel

$$E = Q + A$$

hinschreiben. Die Energie ist danach unzerstörbar[1]). Es erhebt sich aber sogleich die neue Frage, ob denn ihre Umwandlungsmöglichkeiten nicht einer Beschränkung unterliegen? Daß dem so ist, werden wir bald erkennen. Zu dem Zwecke müssen wir einige weitere Begriffe einführen.

Die Bestimmungsgrößen eines Systems seien eindeutige stetige Funktionen der Zeit. Diese Bestimmungsgrößen können wir als die einzelnen Koordinaten einer im allgemeinen vieldimensionalen Kurve deuten, mit der Zeit als Parameter. Die Kurve stellt einen Prozeß dar. Ist die Kurve geschlossen, so haben wir einen Kreisprozeß. Kann die Kurve auch in umgekehrter Richtung durchlaufen gedacht werden, ohne daß dabei Änderungen außerhalb des Systems resultieren, so heißt der Kreisprozeß umkehrbar.

Wir postulieren nun die Existenz eines Körpers, dem folgendes thermische Verhalten zukommt: erstens kann auf rein mechanischem Wege seine Temperatur um einen endlichen Betrag stetig geändert werden, zweitens kann er, mit einem großen gleichtemperierten Behälter in Verbindung gebracht, ebenso gut diesem eine endliche Wärmemenge stetig

[1]) Wenn sie keiner weiteren Umwandlungsform fähig ist, woran die klassische Physik festhält. Ihr Erfahrungsbereich ist eben makroskopisch und nichtrelativistisch.

entnehmen, wie auch abgeben. Sowohl der erste, wie auch der zweite Prozeß sollen umkehrbar sein. Auf Grund dieses Postulats können wir den Begriff des C-Prozesses — Carnot verwertete ihn als erster — entwerfen: dieser soll ein Kreisprozeß sein, den der vorhin postulierte Körper zwischen zwei Behältern mit den vier bekannten Schritten durchläuft.

Verwerten können wir den C-Prozeß erst mit Hilfe folgenden Axioms: der von uns postulierte Körper kann mit einem Kreisprozeß, der aus einer endlichen Zahl der oben beschriebenen Schritte, ferner rein mechanischer oder elektromagnetischer Änderungen besteht, keine positive — mit Rücksicht auf den ersten Hauptsatz kommt nur das in Frage — Arbeit erzeugen aus Wärme, die im Endresultat aus einem einzigen Behälter entnommen wurde in dem Sinne, daß zwar im Laufe des Prozesses vielleicht auch andere Behälter benutzt wurden, deren Wärmegehaltsänderungen aber am Ende doch verschwinden. Gegen den ersten Hauptsatz würde die durch dieses Axiom verbotene Arbeitserzeugung noch nicht verstoßen müssen.

Wenn wir bei einem C-Prozeß die Temperaturen der beiden Wärmebehälter mit t_1 bzw. t_2 und die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge mit Q_1 bzw. Q_2 bezeichnen, so ist Q_2 durch t_1, t_2, Q_1 bereits bestimmt. Das erkennt man, indem man erst den C-Prozeß mit angeblich kleinerem Q_2 und hinterher den zweiten C-Prozeß in umgekehrtem Sinne durchläuft und einen Verstoß gegen unser Axiom feststellt. Eine ähnliche Überlegung läßt auch erkennen, daß bei festgehaltenem t_1 und t_2 für halb so großes Q_1 auch Q_2 halb so groß ausfällt. Um das zu erkennen, braucht man nur zwei $^1/_2 Q_1$-C-Prozesse mit einem Q_1-C-Prozeß zu koppeln. Wir haben also erkannt, daß wir das Postulat des C-Prozesses mit Hilfe unseres Axioms dahin verwerten können, eine eindeutige Funktion

$$Q_2 = F(t_1, t_2, Q_1)$$

zu erhalten mit der Eigenschaft

$$K \cdot F(t_1, t_2, Q_1) = F(t_1, t_2, K \cdot Q_1).$$

Aus dieser Funktionalgleichung folgt, wenn vorübergehend $Q_1 = 1$, K variabel gesetzt wurden,

$$F(t_1, t_2, Q_1) = Q_1 \cdot f(t_1, t_2),$$

also

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2).$$

Daraus schließen wir

$$f(t_1, t_2) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_3} \cdot \frac{Q_3}{Q_1} = f(t_3, t_2) \cdot f(t_1, t_3),$$

folglich

$$f(t_3, t_2) = \frac{f(t_1, t_2)}{f(t_1, t_3)}.$$

Betrachtet man t_1 als konstant, so hat man, für $f(t_1, t)$ gleich $\varphi(t)$ geschrieben,

$$f(t_3, t_2) = \frac{\varphi(t_2)}{\varphi(t_3)}.$$

Da demnach

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\varphi(t_2)}{\varphi(t_1)},$$

ist, wenn wir $Q_1 > Q_2 > 0$, $t_1 > t_2$ heranziehen, φ offenbar eine monotone Funktion, danach eindeutig umkehrbar. Wir schreiben $\varphi(t) = T$ und haben zur Definition der absoluten Temperatur T

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2;$$

die absolute Temperatur der Quelle und des Kühlers verhalten sich wie ihre Wärmegehaltsänderungen beim arbeitserzeugenden C-Prozeß.

Jetzt sind wir in der Lage, die angekündigte Beschränkung für die Umwandlungsmöglichkeiten der Energie zu formulieren. Ein vorgegebenes System mache einen Kreisprozeß durch. Q und T sind eindeutige Funktionen der Zeit. Das Integral

$$\int \frac{\mathrm{d}Q}{T},$$

als Stieltjesintegral gelesen, ist offenbar Grenzwert der Summe

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}.$$

Um diese Summe abzuschätzen, ordnen wir ihr erst einen Kreisprozeß K zu. K soll aus folgenden Schritten bestehen: aus einem großen Behälter von der Temperatur T_1 entnehme man (oder man gebe ab, je nachdem ΔQ_1 positiv oder negativ ist) mit Hilfe des oben postulierten Körpers, k, die Wärmemenge ΔQ_1, bringe k durch Arbeitsleistung an ihn auf die Temperatur T_2, entnehme mit Hilfe von k einem zweiten Behälter von der Temperatur T_2 die Wärmenmege ΔQ_2 usw. Nachdem man dem letzten, $n$ten Behälter die Wärmemenge ΔQ_n entnommen hat, bringe man k von T_n auf die Temperatur T_1. Da $\sum_i \Delta Q_i = 0$, haben wir, nach etwaiger weiterer Arbeitsleistung an k, einen Kreisprozeß mit k ausgeführt. Könnte k nicht auf einmal eine der Wärmemengen ΔQ_i aufnehmen oder abgeben, so bilde

man K für die Summe $\sum_i \frac{\Delta Q_i}{m\,T_i}$, wo m eine hinreichend große natürliche Zahl ist und führe das so definierte Km-mal hintereinander aus. Wir definieren ferner $n-1$ C-Prozesse durch die Forderungen, daß erstens der $i$te aus dem Behälter T_i die Wärmemenge Q_i' und aus dem Behälter T_{i+1} die Wärmemenge Q_{i+1}'' entnehme und

$$\frac{Q_i'}{T_i} + \frac{Q_{i+1}''}{T_{i+1}} = 0$$

gelte — dadurch ist es verbürgt, daß es C-Prozesse sind —, zweitens, daß die Gesamtentnahme q_i aus dem Behälter T_i ($Q_1'' = Q_{n+1}'' = 0$)

$$q_i = \Delta Q_i + Q_i' + Q_i''$$

für $1 < i \leqq n$ verschwinde. Da die Anzahl der gestrichenen Q gerade gleich der Anzahl der Bedingungsgleichungen, nämlich $2(n-1)$ ist, geht das. Führen wir K und die $n-1$ C-Prozesse hintereinander aus, so haben wir also das Endresultat, dem Behälter T_1 die Wärmemenge q_1 entnommen und in Arbeit umgewandelt zu haben. Das bedeutet nur dann keinen Verstoß gegen unser Axiom, wenn

$$q_1 \leqq 0$$

ist. Daraus folgt aber

$$0 \geqq \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \cdots + \frac{q_n}{T_n} = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \sum_i \left(\frac{Q_i'}{T_i} + \frac{Q_{i+1}'}{T_{i+1}}\right) = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i},$$

also auch für die Grenze

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0.$$

Da für reversible Prozesse die Kurve in umgekehrtem Sinne durchlaufen gedacht werden kann, gilt gleichzeitig

$$-\int \frac{dQ}{T} \leqq 0,$$

woraus das Verschwinden des Integrals folgt.

Für das Folgende nicht nötig, aber an sich wichtig ist die Bemerkung, daß sich dieser Satz sofort auf den Fall ausdehnen läßt, daß wir nicht mehr voraussetzen, daß T überall im System den gleichen Wert hat. In diesem Falle zerspalten wir das System in Volumenelemente, deren jedes also im System einen Kreisprozeß beschreibt, bilden das Integral für jedes dieser Volumenelemente, betrachten es als Ortsfunktion und inte-

grieren diese über das Volumen des Systems. Dann haben wir, da die integrierte Ortsfunktion nirgends positiv ist, offenbar

$$\int \mathrm{d}v \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leqq 0.$$

Für umkehrbare Kreisprozesse folgern wir daraus wie oben

$$\int \mathrm{d}v \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0.$$

Ist die Temperatur wenigstens in einem Augenblick nicht überall im System dieselbe, so läßt sich leicht zeigen, daß das Doppelintegral negativ ist[1]). So folgt aus dem Verschwinden des Doppelintegrals für reversible Kreisprozesse, daß es bei diesen nie örtliche Temperaturunterschiede im System geben kann. Man kommt also auch jetzt noch mit dem einfachen Integral aus.

Wir definieren nun: von einem Punkt, d. i. Zustand, auf einem umkehrbarem Wege ausgehend, betrachte man den Zuwachs unseres Integrals. Nach dem Bewiesenen über das Verschwinden des Integrals ist er für jeden so erreichbaren Punkt eine bis auf eine additive Konstante bestimmte Funktion, die Entropie heißt.

Im Falle eines isolierten Systems ist $dQ = 0$, folglich bleibt die Entropie bei reversiblen Prozessen konstant. Also muß man, um einen auf irreversiblem Wege erreichten Zustand von größerem Entropiewert reversibel zu erreichen, die Isolierung aufheben. Aus *diesem* Grunde hat es keinen Sinn, von der Entropie des Weltalls zu reden.

Damit haben wir den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Ihren Abschluß bildet der von Nernst aufgestellte Satz, daß $\mathrm{d}A/\mathrm{d}T \to 0$ für $T \to 0$. Mit Planck kann man daraufhin die Willkür der additiven Konstante bei der Entropie aufheben, wenigstens für chemisch homogene Systeme[2]).

Wir haben oben den klassischen Weg eingeschlagen[3]). Mit diesen Entwicklungen unternahmen wir den Versuch, das Konkrete soweit zu streichen, daß das Übrigbleibende mit dem experimentellen Befund in der Art von Gedankenexperimenten verbunden bleibt und zur Führung der klassischen Schlußweise gerade hinreicht. Es sei noch an einem

---

[1]) Siehe H. Poincaré, *Thermodynamique*, 1892, S. 225. — [2]) Siehe W. Nernst, *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*, 1924, und Planck, *Einführung in die theoretische Physik*, Bd. V, 1930. — [3]) Wegen der Thermodynamik der Relativitätstheorie siehe R. C. Tolman, *Relativity, Thermodynamics and Cosmology*, 1934.

Beispiel ausgeführt, wie einfach das Vordringen zu konkreten Fällen ist. Wir betrachten ein thermisches System, dessen Zustand durch nur zwei Veränderliche p und v bestimmt sei. Unter der Angabe, daß p und v Druck und Volumen bedeuten, wollen wir den Ansatz

$$\mathrm{d}A = -p\,\mathrm{d}v$$

für die elementare Änderung des Arbeitsvorrats A des Systems verstehen. Mit E bzw. Q die Gesamtenergie bzw. den Wärmegehalt des Systems bezeichnet, folgt aus der differentiellen Form

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}A$$

des ersten Hauptsatzes sofort

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + p\,\mathrm{d}v.$$

Wenn die durch den Zustand mitbestimmten Größen E und T, letztere die absolute Temperatur des Systems, nicht von p und v einzeln abhängen, sondern nur von ihrem Produkt pv, so sagen wir, das System ist ein *ideales Gas*. Für dieses ist demnach T eine Funktion von pv, folglich durch Umkehrung $pv = f(T)$. Ferner ist E eine Funktion von pv, also nach oben eine zusammengesetzte Funktion ψ von T allein. Das totale Differential der Entropie S ist folglich

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{\mathrm{d}E + p\,\mathrm{d}v}{T} = \frac{\psi'(T)}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}v,$$

wo jetzt also T und v die unabhängigen Veränderlichen sind und ψ' die Ableitung von ψ nach T bedeutet. Aus

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\psi'(T)}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)$$

folgt

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right) = 0,$$

also ist $p\,T^{-1}$ nur von v abhängig, also auch $f(T)\,T^{-1} = p\,T^{-1}\,v$ nur von v abhängig, demnach $f(T)/T$ eine Konstante, für die man bekanntlich Rn schreibt. R ist die absolute Gaskonstante und n die Anzahl der Mole des Gases. Für das ideale Gas gilt also

$$pv = nRT.$$

Über die Elektronenwellen.

Von **Max Steck** in Stuttgart.

(Eingegangen am 16. Februar 1935.)

Einleitung.

Eine Verschmelzung von Korpuskular- und Wellenvorstellung, die als grundlegende dualistische Beschreibungs- und Deutungsarten seit Newton, Fresnel und Hughens durch die Physik hindurchgehen und sich in der Makrophysik bewährt haben, wurde nahegelegt, als man im ausgehenden 19. und 20. Jahrhundert das Studium der Atomphysik und des atomaren Geschehens fast ausschließlich zum Gegenstand der physikalischen Forschung (in ihrem experimentellen, wie im theoretischen Teilgebiet) machte. Diese Verschmelzung beider Auffassungs- und Erklärungsweisen für die Mikromechanik der Elektronen und Atome gelang durch die geniale Hypothese von de Broglie und fand ihre Ausgestaltung in den Quanten- und Wellenmechaniken de Broglies[1]) und Schrödingers[2]), in den Theorien Heisenbergs[3]) und Diracs[4]). Sie konnten ein Atommodell entwickeln, das mit den Versuchen in sehr guter Übereinstimmung befunden wurde.

Während Schrödinger die „Quantisierung als Eigenwertproblem" aus der Hypothese von de Broglie auf Grund einer rein klassisch angesetzten energetischen Wellendifferentialgleichung im sogenannten Konfigurationsraum mit großem Erfolg behandelt hat und dabei auf *stehende* Eigenschwingungen geführt wurde, legen die Untersuchungen de Broglies nahe, im Falle seiner „Phasenwellen" an *fortschreitende Wellen* im Raume zu denken, deren physikalische Natur bisher jedoch nicht näher aufgeklärt werden konnte. Theoretisch ergab sich, daß die Geschwindigkeit der de Broglie-Welle „notwendigerweise immer größer als Lichtgeschwindigkeit (Grenzgeschwindigkeit der Energie)" ist, woraus de Broglie nur folgern konnte, „daß es sich keinesfalls um eine Energie befördernde Welle handeln kann", sondern, „da sie die Verteilung der Phasen eines Ereignisses im Raum darstellt", die Welle eine sogenannte „Phasenwelle" ist. Dies erläutert de Broglie lediglich durch einen „anschaulichen mechanischen

---

[1]) L. de Broglie, Untersuchungen zur Quantentheorie, Annales de physique (10) **3**, deutsch von W. Becker, Leipzig 1927. — [2]) E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig 1927. — [3]) W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Leipzig 1930. — [4]) P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik. Leipzig 1930.

Vergleich", demzufolge der Phasenwelle im allgemeinen eine gewisse „zylindrische Fläche entspricht"[1]).

De Broglie gewann seine Ergebnisse für die „Phasenwellen" des Elektrons — wir sagen dafür, wie es üblich geworden ist, künftig stets „*Elektronenwellen*" (siehe 1) — unter wesentlicher Bezugnahme auf die Relativitätstheorie, und mußte dabei auf jede Möglichkeit der Lösung des Problems der physikalischen Struktur der Elektronenwelle vollständig verzichten.

Daß indessen zwischen der elektromagnetischen Wellenbewegung des Lichtes, die sich im freien Äther mit der Geschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec ausbreitet und der der Elektronenwelle, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit (*Wellengeschwindigkeit*) stets ein Vielfaches der Lichtgeschwindigkeit ist, *theoretische Beziehungen* bestehen, die gewisse *Schlüsse über die physikalische Natur der Elektronenwelle* zulassen und auch experimentell geprüft werden können, soll in dieser Arbeit gezeigt werden. Die Erhellung der physikalischen Struktur der Elektronenwelle ist ein Problem, das bisher jeder experimentellen und auch jeder theoretischen Aufspaltung Widerstand geleistet hat. In dem neuesten Werk von Tomaschek[2]) lesen wir darüber: „Bewegte Elektronen sind eine Wellenbewegung ganz anderer (als die Wellenbewegung des Lichtes), vorläufig nicht näher beschreibbarer Art", und: „Man hat noch keine nähere Vorstellung darüber, welcher Art diese Wellenbewegung (Elektronenwelle) sein soll."

1. Die de Broglie'sche Beziehung und die Differentialgleichung der Massenveränderlichkeit der Elektronen.

1. Sind m, v Masse und lineare mechanische Geschwindigkeit eines Elektrons, so besteht die *Hypothese von* de Broglie bekanntlich in der Gleichsetzung des mechanischen Impulses $m \cdot v$ der mit der Geschwindigkeit v bewegten Masse m und des Impulses h/λ [h = Plancksche Konstante = $(6{,}547 \pm 0{,}008) \cdot 10^{-27}$ erg · sec] eines wellenartigen Schwingungsphänomens:

$$\frac{h}{\lambda} = mv. \tag{1}$$

Damit ist der mechanischen Bewegung des Elektrons eine Wellenbewegung der Wellenlänge $\lambda = h/mv$ zugeordnet. Wie die Versuche der Beugung der Elektronen an geritzten Metallgittern und ihrer Massenveränderlichkeit

[1]) A. a. O.[1]), S. 13/14. — [2]) Grimsehl-Tomaschek, Materie und Äther, Bd. II, 2, S. 227–228, Berlin-Leipzig 1934.

zeigen[1]), kommt den Elektronen eine durch (1) gegebene Wellenlänge λ *wirklich* zu, so daß füglich von *Elektronenwellen* gesprochen werden kann.

Für jede Wellenbewegung der Ausbreitungsgeschwindigkeit u gilt die Beziehung

$$u = \lambda \cdot \nu, \tag{2}$$

in der $\nu = 1/\tau\,\mathrm{sec}^{-1}$ die Schwingungszahl (= Anzahl der vollen Schwingungen, die auf die Zeit von 1 sec kommen) bedeutet. Daraus ergibt sich, zusammen mit der für Elektronen experimentell sehr gut gesicherten Hasenöhrl-Lenardschen Energiebeziehung $h \cdot \nu = mc^2$ (c Lichtgeschwindigkeit im freien Äther) und bei Benutzung von (1) die Fortpflanzungsgeschwindigkeit u der Elektronenwelle (*Wellengeschwindigkeit*) als

$$u = c^2/v, \tag{3}$$

woraus ersichtlich ist, da $v < c$, daß u stets *Überlichtgeschwindigkeit* ist.

2. Ich habe dann gezeigt[2]), daß man bei Zugrundelegung von (1) und unter Hinzunahme der (oben angeführten) Hasenöhrl-Lenardschen Energiebeziehung, die Massenveränderlichkeit der Elektronen mit ihrer Geschwindigkeit v[3]) leicht herleiten kann. Das Problem führt dabei auf die folgende einfache — bereits separiert sich ergebende — Differentialgleichung

$$c^2 m\,\mathrm{d}m + h^2 \frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda^3} = 0, \tag{4}$$

deren Integral bei Berücksichtigung von (1) und unter Heranziehung der Grenzbedingung, wonach für $v = 0$, $m = m_0$ [*Ruhemasse des Elektrons*, $m_0 = (9{,}035 \pm 0{,}010) \cdot 10^{-28}\,\mathrm{g}$] folgen soll, gerade die Massenveränderlichkeit der Elektronen in der bekannten Form

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}} \tag{5}$$

ist. In der Tat ergibt die Integration von (4) unmittelbar

$$\frac{m^2 c^2}{2} + c_1 = \frac{h^2}{2\lambda^2} + c_2, \tag{6}$$

---

[1]) Vgl. hierzu die experimentellen Arbeiten von C. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705, 1927; Proc. Nat. Acad. **14**, 317, 1928; C. R. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 600, 1928; **119**, 651, 1928; S. Kikuchi, Jap. Journ. Phys. **5**, 83, 1928; E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **85**, 981, 1928. — [2]) M. Steck, ZS. f. Phys. **93**, 634, 1935. — [3]) Oder ihrer nach Lenard eingeführten Voltgeschwindigkeit U; siehe auch M. Steck, a. a. O., S. 634, Fußnote 1.

und die Bestimmung der Integrationskonstanten c_1, c_2 liefert:

$$c_2 - c_1 = \frac{m_0 c^2}{2},$$

so daß (6) auch geschrieben werden kann:

$$c^2 m^2 = \frac{h^2}{\lambda^2} + c^2 m_0^2,$$

woraus folgt

$$\boxed{\frac{h^2}{\lambda^2} = c^2 (m^2 - m_0^2).} \tag{7}$$

Dieser Ausdruck (7) für die Wellenlänge λ der Elektronenwelle ist die Brücke zur Aufspaltung des Problems der physikalischen Natur der Elektronenwelle und zur Ableitung *theoretischer* Beziehungen zwischen den beiden Wellenbewegungen des Lichtes einerseits und der bewegten Elektronen andererseits. Dabei ist also stets die tatsächliche Massenveränderlichkeit der Elektronen, wie sie sich aus den bekannten Versuchen Kaufmanns, Bestelmeyers (1907), Bucherers (1909), Hupkas (1910), Guijes, Ratnowskis und Lavanchys (1921) ergibt, berücksichtigt.

2. Eigenschaften der Elektronenwellen.

1. Die Beziehung (7) bedeutet ausgerechnet:

$$\frac{h^2}{\lambda^2} = c^2 m^2 - c^2 m_0^2. \tag{7a}$$

In dieser Form stellt aber dann die rechte Seite die Differenz mechanischer Impulsquadrate dar, die je nach der für jede Wellenbewegung, insbesondere auch die des Lichtes (siehe *Compton-Effekt*, unten), sich als gültig erweisenden de Broglieschen Beziehung (1), als solche *de Broglie-Relationen* aufgefaßt und gedeutet werden können. Dann erhält also (7a) die Form:

$$\frac{h^2}{\lambda^2} = \frac{h^2}{\lambda_L^2} - \frac{h^2}{\lambda_0^2}, \tag{7b}$$

wo

$$\lambda_L = \frac{h}{m c}, \quad \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} \tag{8}$$

sind, so daß bei Division durch h^2 ($\neq 0$) (7b) auch geschrieben werden kann:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} - \frac{1}{\lambda_0^2}.} \tag{9}$$

Darin ist λ_L die Wellenlänge desjenigen *Lichtquants* (Photons), dessen Masse μ mit der bewegten Elektronenmasse m übereinstimmt ($\mu = m$), und entsprechend ist die *universelle konstante Länge* $\lambda_0 = h/m_0 c$ die Wellenlänge desjenigen *Lichtquants*, dessen Masse μ_0 mit der Ruhemasse m_0 des Elektrons übereinstimmt ($\mu_0 = m_0$). Der numerische Wert von λ_0 ergibt sich, wenn man in (8) die bekannten Werte von h, m_0 und c einsetzt, zu

$$\lambda_0 = 0{,}0242 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} = 0{,}0242\,\text{Å}, \tag{10}$$

ist also bereits eine Wellenlänge im Röntgengebiet oder sogar von der Größenordnung der Wellenlängen der radioaktiven γ-Strahlung. λ_0 tritt bekanntlich auch bei der mit der Erfahrung in vollständigem Einklang stehenden quantentheoretischen Erklärung des erst bei Röntgenwellen und bei den γ-Strahlen merklich werdenden *Compton-Effektes* auf. Dieser Wellenlänge entspricht, wie man leicht nachrechnet, eine Schwingungszahl

$$\nu_0 = 1{,}24 \cdot 10^{20}\,\text{sec}^{-1} \tag{10a}$$

und die Energie dieses Lichtquants, dessen Masse mit der Ruhemasse des Elektrons übereinstimmt, ergibt sich als

$$h \cdot \nu_0 = 8{,}1 \cdot 10^{-7}\,\text{erg}. \tag{10b}$$

(9) besagt in Worten: *Das Quadrat der reziproken Wellenlänge der Elektronenwelle ist gleich der Differenz der Quadrate der reziproken Wellenlängen von Lichtquanten, deren Massen bezüglich mit der bewegten bzw. Ruhemasse des Elektrons übereinstimmen.*

Dieser Satz wird zur Aufklärung der physikalischen Struktur der Elektronenwelle wichtig werden.

Er kann bei Benutzung des Begriffs der in der Theorie der Spektren stets verwendeten „*Wellenzahl*" $\nu^* = \dfrac{1}{\text{Wellenlänge}}\,\text{cm}^{-1}$ (= Anzahl der auf 1 cm kommenden Wellenlängen) auch so formuliert werden:

Das Quadrat der Wellenzahl der Elektronenwelle ist gleich der Differenz der Wellenzahlenquadrate von Lichtquanten, deren Massen bezüglich mit der bewegten bzw. Ruhemasse des Elektrons übereinstimmen.

In Zeichen:

$$\nu^{*2} = \nu_L^{*2} - \nu_0^{*2}, \tag{9a}$$

wobei wegen (10) $\nu_0^* = 1/\lambda_0$ wieder eine universelle Konstante darstellt.

Auf der rechten Seite von (9) stehen die Wellenlängen λ_L und λ_0 von *Lichtquanten*, deren Massen bezüglich mit der bewegten bzw. Ruhemasse

des Elektrons übereinstimmen, also die Wellenlängen einer elektromagnetischen Wellenbewegung der Ausbreitungsgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec. Da m stets größer als m_0, so überlegt man leicht, da der Geschwindigkeit $v = 0$ der Elektronen die Ruhemasse m_0 und nach (1) die durch (10) gegebene Wellenlänge λ_0 zukommt, *daß die Wellenlängen λ der Elektronenwellen anwendbarer Voltgeschwindigkeiten von der Größenordnung der kürzestwelligen Röntgenwellen und der γ-Strahlen sind.* Man könnte diese Wellenlängen direkt für die entsprechenden Voltgeschwindigkeiten der Elektronen berechnen und tabellarisch angeben mit den entsprechenden Massen etwa in der Form, wie es bei Tomaschek für die Lichtquanten, ihre Massen und Energien geschehen ist[1]).

Auf der linken Seite von (9) steht die Wellenlänge λ der Elektronenwelle, deren physikalische Natur als Wellenbewegung nicht bekannt ist. Wir wissen nur, daß λ von der Größenordnung der Röntgenwellen und der γ-Strahlen ist. Da formale, *durch die Beziehung der experimentell gesicherten Massenveränderlichkeit gestiftete Gleichheit* beider Seiten von (9) statthat und experimentell weiter bekannt ist, daß die Elektronenwellen Beugungsbilder wie Röntgenstrahlen *tatsächlich* liefern (siehe die unter Fußnote 1, S. 213 angeführten Versuche), daß sie das Phänomen der Polarisation zeigen und die universelle Wellenlänge λ_0 auch hier wie beim Compton-Effekt auftritt, *läge der Schluß nahe, daß es sich im Falle der Elektronenwelle um eine hochfrequente elektromagnetische Wellenstrahlung* nach Art der Röntgen- und γ-Strahlen *handelt*[2]).

Als Hauptschwierigkeit und als Einwand gegen diese Auffassung hat man aber stets betont, daß das durch (3) zum Ausdruck gebrachte *theoretische* Ergebnis besteht, wonach die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Elektronenwelle $u = c^2/v$ (Wellengeschwindigkeit) ist. Überlichtgeschwindigkeiten entziehen sich aber bislang jeder Messung und sind lediglich noch in gewissen Strahlungszuständen des Hertzschen Oszillators theoretisch vermutet.

2. Man wird aber diesem Einwand dann begegnen, wenn man (3) in die Beziehung (9) eingehen läßt und zeigt, daß sich auch dann noch die Auffassung der Elektronenwelle als äußerst kurzwellige elektromagnetische

---

[1]) A. a. O. S. 212, Fußnote 2: S. 216, Tabelle 18. — [2]) Man vergleiche hierzu die Ausführungen de Broglies (a. a. O. S. 211, Fußnote 1: S. 56) wörtlich: „Wir müssen ein gewisses natürliches Verbundensein, . . ., zwischen der klassischen Lichtwelle und den superponierten Phasenwellen annehmen; *dies würde sicherlich darauf hinauslaufen*, der Phasenwelle und infolgedessen auch dem im 1. Kapitel definierten periodischen Phänomen (gemeint ist die *Elektronenwelle*) *elektromagnetische Natur zuzuschreiben.*" (Kursivschrift von mir.)

Strahlung halten läßt. Dies soll jetzt geschehen. Man trägt durch die Einführung von (3) dann der Wellengeschwindigkeit der Elektronenwelle explizit Rechnung, worauf es offenbar ankommt.

Da für jede Wellenbewegung die Beziehung (2) gilt, so ist also mit (3)

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{c^2}{v\,\nu} \tag{11}$$

die Wellenlänge λ der Elektronenwelle durch diesen Ausdruck gegeben. An Stelle von (8) können wir wegen (2) schreiben:

$$\lambda_L = \frac{c}{\nu_L}, \qquad \lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}, \tag{8a}$$

worin ν_0 die in (10a) angegebene Konstante bedeutet. Führen wir diese Werte in (9) ein, so ergibt sich:

$$\frac{v^2\,\nu^2}{c^2} = \nu_L^2 - \nu_0^2, \tag{12}$$

oder, wenn wir $v/c = \beta$ setzen, wie es üblich ist, d. h. die lineare mechanische Geschwindigkeit des Elektrons in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit messen, erhalten wir für (12)

$$\boxed{\beta^2\,\nu^2 = \nu_L^2 - \nu_0^2,} \tag{13}$$

worin also ν die Schwingungszahl der Elektronenwelle ist. — Da $\beta = v/c$ stets < 1, also $\beta^2 \ll 1$, kann β direkt als „*Verkleinerungsverhältnis*" angesehen werden, so daß (13) in Worten lautet:

Das im Verhältnis $\beta^2 = v^2/c^2$ verkleinerte Quadrat der Schwingungszahl der Elektronenwelle ist gleich der Differenz der Quadrate der Schwingungszahlen von Lichtquanten, deren Massen bezüglich mit der bewegten bzw. Ruhemasse des Elektrons übereinstimmen.

3. Es ergibt sich aber noch mehr, nämlich eine Beziehung, die der experimentellen Prüfung direkt zugänglich ist und die in Frage stehende Auffassung der Elektronenwelle zu stützen scheint. Bei Einführung der Werte (11) und (8a) in (9) ergibt sich nämlich explizit:

$$\frac{v^2 \cdot \nu^2}{c^2 \cdot c^2} = \frac{\nu_L^2}{c^2} - \frac{\nu_0^2}{c^2}, \tag{12a}$$

wovon (12) ersichtlich die mit c^2 multiplizierte Form ist. (12a) kann aber dann offenbar geschrieben werden:

$$\beta^2 \left(\frac{\nu}{c}\right)^2 = \frac{\nu_L^2}{c^2} - \frac{\nu_0^2}{c^2}. \tag{12b}$$

Die links in (12b) auftretende Größe $(v/c)^2$ ist aber dann ersichtlich wieder das reziproke Quadrat der Wellenlänge λ_l eines an Stelle der *Elektronenwelle supponierten Lichtquants*, dessen Schwingungszahl ν_l mit der der Elektronenwelle ν übereinstimmt ($\nu_l = \nu$). Also gilt bei Beachtung von (8a) für (12b):

$$\boxed{\beta^2 \cdot \frac{1}{\lambda_l^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} - \frac{1}{\lambda_0^2}} \tag{14}$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\lambda_l \cdot \nu_l = c, \quad \nu = \nu_l. \tag{15}$$

Man erhält also, da die rechten Seiten von (14) und (9) übereinstimmen, durch Gleichsetzen:

$$\beta^2 \cdot \frac{1}{\lambda_l^2} = \frac{1}{\lambda^2}$$

oder

$$\boxed{\lambda = \frac{\lambda_l}{\beta},} \tag{16}$$

wo

$$\beta = \frac{v}{c} \neq 0.$$

Diese Beziehung (16)[1]), die man natürlich sofort auch formal aus (3) herleiten kann, was aber gerade den in Frage stehenden Zusammenhang unaufgeklärt läßt, da man *nur aus* (14) *die Gleichheit von Wellenlängen* von *lauter* für die Elektronenwelle supponierten *Lichtquanten* ersieht, ist unser Ziel in dieser Arbeit gewesen[2]).

---

[1]) Die Beziehung (16) ist von ganz *allgemeiner Art wie die Beziehung* (1) und gilt für irgend zwei Wellenbewegungen, die durch Beziehungen der Form (2) gegeben sind als:

$$u_1 = \lambda_1 \nu_1, \quad u_2 = \lambda_2 \nu_2.$$

Ist dann $\nu_1 = \nu_2$, so folgt bei Elimination dieser gemeinsamen Schwingungszahl:

$$\frac{u_1}{\lambda_1} = \frac{u_2}{\lambda_2},$$

was im Falle der Elektronenwelle $u_1 = u = c^2/v$, $\lambda_1 = \lambda$, und des ihr supponierten Lichtquants $u_2 = c$, $\lambda_2 = \lambda_l$ gerade unsere Beziehung (16) ergibt. — [2]) Wir werden in einer folgenden Arbeit zeigen, daß die Wellenlänge λ der Elektronenwelle stets ein durch die Geschwindigkeit v des Elektrons bestimmtes Vielfaches der universellen, durch (10) gegebenen konstanten Wellenlänge λ_0 ist, was als ein wichtiges Hauptergebnis dieser Untersuchungen angesehen werden muß.

(16) lautet in Worten: *Die Wellenlänge λ der Elektronenwelle ist stets gleich der im Verhältnis $1/\beta = c/v$ vergrößerten Wellenlänge desjenigen Lichtquants, dessen Schwingungszahl ν_l mit der der Elektronenwelle ν übereinstimmt ($\nu_l = \nu$).*

Oder anders gewendet:

Die im Verhältnis $\beta = v/c$ verkleinerte (verkürzte) Wellenlänge der Elektronenwelle ist stets gleich der Wellenlänge desjenigen Lichtquants, dessen Schwingungszahl mit der der Elektronenwelle übereinstimmt.

Diese durch (16) dargestellte Eigenschaft der Elektronenwelle ist aber experimentell direkt faßbar, da λ aus Beugungsversuchen an geritzten Metallgittern gemessen werden kann (vgl. die unter Fußnote 1, S. 213 angeführten experimentellen Arbeiten) und β durch eine Geschwindigkeitsmessung der Elektronen bekannt ist, so daß die Wellenlänge λ_l des mit der Elektronenwelle „natürlich verbundenen" Lichtquants stets durch Messung und Rechnung explizit angegeben werden kann. Welcher Art dieses Verbundensein von Elektronenwelle und Lichtquant ist, können *nur* die experimentellen Befunde an Elektronenwellen zeigen. Jedenfalls ist hiernach zu vermuten, daß bei Elektronenwellen analoge Effekte wie an Röntgen- und γ-Strahlen auftreten. Diese Eigenschaft mag auch als theoretische Begründung für die schon von de Broglie vermutete (siehe Fußnote 2, S. 216) Auffassung stehen, *daß man es bei Elektronenwellen mit einer hochfrequenten elektromagnetischen Wellenstrahlung zu tun zu haben scheint*, die sich stets mit Überlichtgeschwindigkeit ausbreitet.

Das elektrische Moment einwertiger normaler sekundärer und Isoalkohole

Von **P. C. Mahanti** in Calcutta.

Eingegangen am 16. Dezember 1934.

Für einige einwertige normale sekundäre und Isoalkohole der Fettreihe werden die Dipolmomente gemessen. Ihr Betrag ergibt sich von derselben Größenordnung wie für die normalen primären Alkohole. Daraus geht hervor, daß das Dipolmoment sowohl von der Stellung der Hydroxylgruppe wie auch von der Verzweigung der Kohlenstoffkette im Molekül unabhängig ist.

Einleitung. In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß die Größe der Dipolmomente der einwertigen normalen primären Alkohole von der Länge der Kohlenstoffkette im Molekül unabhängig ist. Die Messung wurde bis zum zwölften Glied der aliphatischen Reihe erstreckt. Damit war zum erstenmal das Dipolmoment von Homologen für eine derartig lange Reihe von Kohlenstoffketten gemessen worden. Darüber hinaus zeigte die Messung der Dipolmomente einer weniger aromatischer Alkohole, daß selbst die Einführung eines Phenylrestes das Moment der Hydroxylgruppe nicht beeinflußt. Daraufhin nahm ich mir vor, die Dipolmomente der normalen sekundären und Isoalkohole zu messen. Inzwischen haben andere Forscher Ergebnisse in ähnlicher Richtung gefunden. Da aber die in der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindungen von ihnen nicht untersucht wurden, halten wir die Ergebnisse doch einer Veröffentlichung wert. Diese Arbeit wird also über die Messungen der Dipolmomente einiger sekundärer und Isoverbindungen des Propyl-, Butyl- und Amylalkohols berichten. Hinzugefügt sind die Ergebnisse der Messungen an normalem, primärem Amyl- und Heptylalkohol, da mir diese Verbindungen zur Zeit der Veröffentlichung meiner ersten Arbeit nicht zur Verfügung standen.

Tabelle 1.

Verbindung	$\mu \cdot 10^{18}$ elst. Einh.
Isopropylalkohol	1,74 [2])
Isobutytalkohol	1,72 [3])
Isoamylalkohol	1,76 [3])
	1,85 [4])
	1,62 [2])
Dimethyl-Äthylcarbinol	1,83 [3])

[1]) P. C. Mahanti u. R. N. Gupta, Ind. Journ. Phys. **3**, 467, 1929. — [2]) J. D. Stranathan, Phys. Rev. **31**, 653, 1928. — [3]) L. Lange, ZS. f. Phys. **33**, 169, 1925. — [4]) I. J. Krchma u. J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2408, 1927.

Vorhandene Daten. Als ich 1930 diese Untersuchung begann, fanden sich in der Literatur einige Daten für einige der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Diese sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Ergebnisse der verschiedenen Forscher für den Isoamylalkohol nicht übereinstimmen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung werden im folgenden zusammengestellt.

Versuchsergebnisse. Versuchsanordnung und Meßverfahren waren dieselben, die in einer vorangehenden Arbeit (l. c.) über die Dipolmomente der normalen primären Alkohole beschrieben sind. Damit wurden bei Zimmertemperatur (30° C) die folgenden Daten gefunden (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Verbindung	C_A	d	ε	Verbindung	C_A	d	ε
Isopropylalkohol	0,00	0,872	2,26	Isoamylalkohol	4,38	0,866	2,43
$(CH_3)_2CHOH$	1,65	0,869	2,32	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$	5,85	0,864	2,48
	2,88	0,867	2,37	$\cdot CH_2OH$	7,25	0,863	2,52
	4,52	0,865	2,44				
	5,80	0,864	2,49	Tertiärer Amylalko-	0,00	0,872	2,26
	7,91	0,863	2,55	hol $(CH_3)_2 \cdot C(OH)$	1,36	0,871	2,30
	9,96	0,861	2,60	$\cdot C_2H_5$	3,15	0,870	2,34
					4,62	0,868	2,38
Isobutylalkohol	0,00	0,872	2,26		6,12	0,866	2,42
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$	1,52	0,870	2,32		8,34	0,864	2,46
	3,06	0,868	2,38				
	5,26	0,866	2,43	n-Amylalkohol	0,00	0,872	2,26
	7,10	0,864	2,48	$C_5H_{11}OH$	1,53	0,870	2,31
	8,98	0,862	2,54		3,10	0,868	2,36
					4,65	0,867	2,41
n-sekundärer Butyl-	0,00	0,872	2,26		6,23	0,865	2,47
alkohol $CH_3 \cdot CH_2$	1,63	0,870	2,31		7,75	0,863	2,53
$\cdot CH(OH) \cdot CH_3$	3,16	0,868	2,38				
	5,32	0,866	2,44	n-Heptylalkohol	0,00	0,872	2,26
	6,95	0,864	2,48	$C_7H_{15}OH$	2,41	0,870	2,35
	8,62	0,862	2,53		3,62	0,868	2,40
	10,22	0,860	2,58		4,86	0,866	2,44
					6,15	0,864	2,50
Isoamylalkohol	0,00	0,872	2,26		7,53	0,862	2,55
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$	1,58	0,870	2,32		9,10	0,860	2,61
$\cdot CH_2OH$	3,15	0,868	2,38				

Diskussion. Die in dieser Untersuchung gefundenen Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Dipolmomente der einwertigen normalen sekundären und Isoalkohole, in denen die Kohlenstoffkette verzweigt ist, dieselbe Größenordnung haben wie die der normalen primären Alkohole. Das führt zu dem Schluß, daß die Momente der Alkohole weder durch die Stellung

Tabelle 3.

Verbindung	n_A	d_A	P_A	P_A''	P_A'	$\mu \cdot 10^{18}$
Isopropylalkohol	1,377	0,785	73,12	17,60	55,52	1,64
Isobutylalkohol	1,395	0,802	79,48	23,08	56,40	1,65
n-sekundärer Butylalkohol	1,397	0,810	78,39	22,05	56,34	1,65
Isoamylalkohol	1,407	0,804	82,38	26,96	55,42	1,64
Tertiärer Amylalkohol . .	1,409	0 810	83,28	26,87	56,41	1,65
n-Amylalkohol	1,410	0,815	83,22	26,81	56,41	1,65
n-Heptylalkohol	1,421	0,836	92,57	35,15	57,42	1,66

der Hydroxylgruppe in der Kette noch durch Verzweigung der Kohlenstoffketten beeinflußbar sind; hierdurch wird die in der vorangehenden Arbeit gemachte Annahme bestätigt, daß die durch das permanente Moment des OH-Radikals induzierten Momente zu klein sind, als daß sie jenes meßbar veränderten. Man sollte ja auch, wenn man keinen merkbaren Unterschied zwischen den Momenten von Methyl- und Äthylalkohol findet, keine Änderung im Wert des Dipolmomentes zwischen dem normalen sekundären und den Isoalkoholen mit primärer, sekundärer oder tertiärer Bindung erwarten.

Interessanterweise hat sogar Phenol, das die Hydroxylgruppe im Benzolring enthält, dasselbe Dipolmoment wie ein aliphatischer Alkohol. J. W. Williams[1]) fand mit seinen Mitarbeitern unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel für das Dipolmoment

Phenol: $1{,}63 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. (CS_2 als Lösungsmittel),
$1{,}70 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. (C_6H_6 als Lösungsmittel).

Während die Messungen gemacht wurden, erschienen drei Arbeiten, in denen unter anderen einige normale sekundäre und Isoalkohole der höheren Glieder der aliphatischen Reihen untersucht worden sind.

Die erste Arbeit ist die von Smyth und Stoops[2]) Sie wollten den Einfluß der Lage der Hydroxylgruppe und der Verzweigungen der Kohlenstoffketten des Moleküls auf seine Polarisation untersuchen und wählten dazu die Isomere des Octylalkohols. Eingehende Messungen waren aber nur am Isopropyl-Butylcarbinol möglich, da in den anderen Fällen nicht genügend Material zur Verfügung stand, um Messungen an Lösungen durchzuführen. Unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel bestimmten sie das Moment des Isopropyl-Butylcarbinols zu $1{,}62 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh.

[1]) J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2416, 1927; **50**, 94, 1928. — [2]) C. P. Smyth u. W. N. Stoops, ebenda **51**, 3330, 1929.

Die zweite Arbeit stammt von Errera und Sherill[1]). Das Ziel ihrer Untersuchung war, den Einfluß festzustellen, den die Lage der polaren Gruppe in aliphatischen Verbindungen auf das Moment ausübt. Um mehrere verschiedene Lagen zur Verfügung zu haben, bestimmten sie die Dipolmomente von vier Isomeren des Heptanols und von drei Isomeren des Pentanols. Auch sie schlossen, daß bei Hydroxylgruppen in unverzweigten Kohlenstoffketten das Dipolmoment von der Lage der polaren Gruppe in der Kette unabhängig ist. Sie geben für die Dipolmomente die folgenden Werte.

Verbindung	$\mu \cdot 10^{18}$ elst. Einh.	Verbindung	$\mu \cdot 10^{18}$ elst. Einh.
n-Heptylalkohol . . .	1,71	n-Amylalkohol	1,65
Methyl-n-Amylalcarbinol	1,71	Methyl-Propylcarbinol	1,66
Äthyl-n-Butylcarbinol .	1,71	Diäthylcarbinol . . .	1,64
Dipropylcarbinol . . .	1,70		

Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den in dieser Arbeit gegebenen überein.

Die dritte zu erwähnende Arbeit ist von Smyth und Dornte[2]). Unter anderen bestimmten sie das Dipolmoment von tertiärem Butylalkohol, gelöst in Heptan und fanden dafür $\mu = 1{,}65 \cdot 10^{-18}$. Sie bemerkten, daß das Fehlen eines merklichen Unterschiedes zwischen den Momenten von normalem und tertiärem Butylalkohol zu den Momenten der übrigen Alkohole paßt, da zwischen den Werten für Methyl- und Äthylalkohol oder für die der höheren Glieder der Reihe kein nennenswerter Unterschied besteht.

Ich möchte meinem Dank Herrn Prof. P. N. Ghosh gegenüber Ausdruck geben, dafür, daß er mir die Ausführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.

Calcutta, Applied Physics Laboratory, University College of Science and Technology, 92, Upper Circular Road.

---

[1]) J. Errera u. M. L. Sherill, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1993, 1930. — [2]) C. P. Smyth u. W. Dornte, ebenda **53**, 545, 1931.

Das Boyle-Gebiet in der neuen Theorie der Zustandsgleichung.

Von **W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky** und **T. Parfentjew** in Leningrad.

(Eingegangen am 8. Februar 1935.)

Es werden 1. die zweiten Virialkoeffizienten der beiden klassischen Formen der Zustandsgleichung als bei $p = 0$ gegen den Wert Null konvergierende Funktionen und demzufolge 2. statt einer bestimmten Boyle-Temperatur, wobei $\left[\left(\frac{\partial (v\,p)}{\partial p}\right)_t\right]_{p=0} = 0$ ist, die sämtlichen Grenzverdünnungszustände als zu dem „Boyle-Gebiet" gehörend betrachtet. Auf der Jacynaschen „Basislinie" $\Delta v = f(t, p) = 0$, welche das Boyle-Gebiet umfaßt, ändert die Volumenabweichung ihr Vorzeichen. Die vorläufigen Berechnungen zeigen, daß auf Grund der obenerwähnten Ansichten das Versuchsmaterial von 500 bis $-270{,}52^0$ C und von 0 bis 15000 Atm. für Gase theoretisch zusammengefaßt werden kann.

Nach der alten Theorie der Zustandsgleichung[1]) sind die Thomson-Clausius-Onnesschen Virialkoeffizienten A, B, C, D, ... und bzw. A_1, B_1, C_1, D_1, ... in den gegenseitig ineinander umwandelbaren[2]) Formen der Zustandsgleichung

$$v\,p = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \cdots, \tag{1}$$

die auch die Methode von van der Waals u. a. darstellt, und bzw.

$$v\,p = A_1 + B_1\,p + C_1\,p^2 + D_1\,p^3 + \cdots, \tag{1'}$$

die die Methode von D. Berthelot[3]), M. Jakob-R. Plank, L. Holborn und J. Otto u. a. zusammenfaßt[4]), als Funktionen der Temperatur allein betrachtet. Die Zustände, wobei

$$\left(\frac{\partial (v\,p)}{\partial p}\right)_t = 0$$

ist, werden als „Boyle-Punkte" bezeichnet und dabei wird die Temperatur t_B, bei welcher

$$\left[\left(\frac{\partial (v\,p)}{\partial p}\right)_t\right]_{p=0} = 0 \tag{*}$$

[1]) Vgl. z. B. H. Kamerling Onnes, Comm. Leiden Nr. 71 u. 74, 1901; siehe auch W. Thomson, Phil. Transact. **144**, 355, 1854 u. a. — [2]) Tzu Ching Huang u. Kuo Cheng Su, Sc. Reports Nat. Tsing Hua Univ. **2**, 37, 1933 u. a. — [3]) D. Berthelot, Trav. et Mém. Bur. int. d. Poids et Mes. **13**, 1—113, 1907. — [4]) Siehe z. B. W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **89**, 370; **90**, 331; **91**, 353; **92**, 675, 1934; Bull. d. l'Acad. Polon. d. Sc. (A) 1934, S. 375; C. R. Krakau Nr. 8, Okt. 1934.

ist, die „Boyle-Temperatur" genannt. Im allgemeinen ist für Boyle-Zustände in der alten Theorie auf Grund der Gleichungen (1) und bzw. (1′)

$$\left(\frac{\partial (v\,p)}{\partial p}\right)_t = -\left\{\frac{B}{v^2} + \frac{2C}{v^3} + \frac{3D}{v^4} + \cdots\right\}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \tag{2}$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial (v\,p)}{\partial p}\right)_t = B_1 + 2C_1 p + 3D_1 p^2 + \cdots \tag{2′}$$

Bei $p = 0$ — und hiermit für Gaszustände bei $v = \infty$ — ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = -\frac{v^2}{a}, \tag{3}$$

wobei a eine Temperaturfunktion etwa $R\psi$ ist. Freilich spielen die ersten Glieder $-\frac{B}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$ bzw. B auf den rechten Seiten der beiden Gleichungen (2) bzw. (2′) die Rolle der „*Dominanten*"[1]) im Vergleich mit den übrigen Gliedern, welche wir „Dissoluenten" und „Eliminanten" nennen wollen[2]). Letztere verschwinden bei $p = 0$ ($v = \infty$) auch bei der klassischen Betrachtungsweise vollständig.

Es ist ferner aus (2) und (2′) mit Rücksicht auf (3) im Zustande der Grenzverdünnung

$$\left\{\left(\frac{\partial (v\,p)}{\partial p}\right)_t\right\}_{p=0\,(v=\infty)} = B_1 = \frac{B}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = \frac{B}{a}. \tag{4}$$

Setzt man hier

$$a = R\psi, \tag{5}$$

so folgt

$$B_1 = \frac{B}{R\psi}. \tag{6}$$

---

[1]) W. Jacyna, Bull. d. l'Acad. Polon. (Krakau), im Druck; C. R. Januar 1935, Nr. 1. — [2]) Es sind die Zusatzglieder, welche in dem *Anwendungsgebiet* (vgl. ZS. f. Phys. **92**, 661, 1934, § 1) entweder mit Hilfe z. B. etwaiger Variation der Dominantenkoeffizienten und dergleichen sich kompensieren, d. h. sich in den Dominanten der Zustandsgleichung „auflösen", oder etwa im Sinne der dynamischen Methode von E. J. Routh (Dynamics of a System of rigid bodies **1**, 342, 1913, 13. Aufl., London) vernachlässigt werden können. Über die Bedeutung der Routhschen Methode vgl. man z. B. das schöne Werk von Herrn Ladislaus Natanson, Porządek Natury, S. 108ff., Krakau 1928; siehe auch W. Thomson und P. G. Tait, Treatise on Naturale Philosophy **1**, 320ff., 1879 u. a.

Deshalb ist die Gleichung (*) der alten Theorie nach nur unter äquivalenten Bedingungen

$$B = 0 \tag{7}$$

bzw.

$$B_1 = 0, \tag{7'}$$

also nur bei einigen besonderen Temperaturen t_B erfüllt.

Es liegt jedoch gemäß den neuen Untersuchungen von W. Jacyna[1]) u.a. sehr nahe anzunehmen, daß die Virialkoeffizienten B bzw. B_1 in den Gliedern B/v und $B_1 p$ (oder strenger, in den „ersten Dominanten") der Zustandsgleichung außer von der Temperatur noch vom Volumen bzw. vom Druck, und zwar in solcher Weise abhängen, daß auch diese Koeffizienten selbst bei unbegrenzter Verdünnung etwa gemäß den Formen

$$\left.\begin{aligned} &B_0 e^{\eta}, \quad \text{wobei} \quad \eta \underset{p=0\,(v=\infty)}{=} -\infty, \\ \text{oder auch} \quad &B_1'(1 - e^{\eta'}), \quad \text{wobei} \quad \eta' \underset{p=0\,(v=\infty)}{=} 0 \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

usw. abnehmen.

In diesen allgemeinen Fällen erhalten wir statt (4)

$$\left\{\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t\right\}_{p=0\,(v=\infty)} = -\left\{\frac{B}{v^2} - \frac{1}{v}\left(\frac{\partial B}{\partial v}\right)_t\right\}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = \frac{1}{j_t}\left\{\frac{B}{v} - \left(\frac{\partial B}{\partial v}\right)_t\right\} \tag{9}$$

bzw.

$$\left\{\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right\}_{p=0\,(v=\infty)} = B_1 + p\left(\frac{\partial B_1}{\partial p}\right)_t, \tag{9'}$$

wo

$$j_t = -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$$

den isothermischen Elastizitätskoeffizienten bedeutet. Daraus folgt mit Rücksicht auf (8) unabhängig von der Temperaturbedingung entweder

$$\left.\begin{aligned} &\left\{\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t\right\}_{p=0\,(v=\infty)} = P e^{\eta} = 0 \\ \text{oder auch} \quad &\left\{\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t\right\}_{p=0\,(v=\infty)} = P'(1 - e^{\eta'}) = 0, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wobei P und P' bei $p = 0$ und $v = \infty$ sich in Temperaturfunktionen verwandeln. Der wesentliche Unterschied gegenüber der üblichen Behandlungsweise besteht darin, daß sich die Eigenschaft der Orthogonalität bei $p = 0$

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **91**, 349; **92**, 204, 661, 1934 u. a.

zur vp-Achse von einer besonderen „Boyle-Isotherme" auf beliebige Isothermen im Amagatschen (p, vp)-Diagramm erstreckt.

Diese Verallgemeinerung erscheint auch dann notwendig, wenn wir annehmen, daß bei $p = 0$ bzw. $v = \infty$ die reellen Gase sich in die Carnot-Clapeyron-Avogadroschen Systeme verwandeln, weil auch für letztere (ähnlich wie für „ideale" Gase) der Joule-Thomson- bzw. der Joule-Effekt vollständig verschwinden und somit auch $\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t$ bei $p = 0$ bzw. $v = \infty$ gegen den Wert Null konvergieren muß[1]).

Außer der „Nulldruckslinie" $(p = 0)$ gehören dem „Boyle-Gebiet" noch zwei andere Linien an, nämlich die Linie der „Boyle-Punkte"

$$\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t = 0, \tag{11}$$

wobei aber $p \neq 0$ und $vp \neq R\psi$ ist, und die „Basislinie" oder auch „Kompensationslinie"

$$\Delta v = f(t, p) = 0, \tag{11'}$$

wobei $vp = R\psi$ ist unter der Bedingung $p \neq 0$, deren Bedeutung beim Konstruieren der thermodynamischen Zustandsgleichung zuerst von W. Jacyna erfaßt wurde. Die Basislinie, wo die Volumenabweichung[2]) $\Delta v = f(t, p)$ ihr Vorzeichen ändert, erscheint als eine Begrenzung des Boyle-Gebietes und stellt die Gesamtheit der Zustände dar, wobei man z. B. auf Grund der Polymerisationshypothese[3]) sich vorstellen kann, daß eine gegenseitige Kompensation des Dissoziations- und Assoziationsvermögens stattfindet oder im allgemeinen die neuen dominierenden Wirkungen bzw. in der Zustandsgleichung die neuen Dominanten auftreten. Es ist durch die Untersuchungen von W. Jacyna gezeigt, daß für Helium, Neon,

---

[1]) Näheres darüber vgl. W. Jacyna, ZS. f. Phys. **92**, 204, 1934 u. a. — [2]) Vgl. W. Jacyna u. a., ZS. f. Phys. **89**, 370; besonders **90**, 331, 1934; Berichtigung ebenda **93**, 278, 1934. — [3]) In der gegenwärtigen Physik erhielt diese Hypothese sehr verschiedene Fassungen. Beim flüssigen Zustand ist sie in einer interessanten Konzeption, in der sogenannten „Cybotactic-Hypothese", enthalten (vgl. z. B. R. D. Spangler, Phys. Rev. **46**, 698, 1934; auch G. W. Stewart, Journ. Chem. Phys. **2**, 147, 1934; C. A. Bentz u. G. W. Stewart, Phys. Rev. **46**, 703, 1934 u. a.). Dieser Hypothese gemäß sind die Flüssigkeiten *nicht homogen* und wenigstens in der Nähe des kritischen Zustandes *bilden die Gruppen* von ähnlicher kristallinischer Struktur sogenannte „cybotactische Moleküle". Diese Ansichten sind experimentell am Äthyläther im Jahre 1934 von R. D. Spangler u. a. bestätigt worden.

Argon, Wasserstoff, Sauerstoff, Luft und einige andere Gase die Basislinie eine „aperiodische" Form

$$p^x - n\psi e^{-m\psi} = 0 \qquad (12)$$

hat, wobei x einen Bruch bezeichnet, dessen Wert etwa zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}$ liegt, n, m konstante Größen sind und ψ die Kelvin-Temperatur bedeutet. Daraus kann man schließen, daß auch die Linie der Boyle-Punkte (11) keine Parabel ist, wie es in der klassischen Theorie seit H. Amagat[1]) angenommen wird, sondern der Jacynaschen Basislinie (12) ähnlich ist. Es ist — soweit man auf Grund der vorläufigen Berechnungen schließen kann — durch die Jacynaschen Untersuchungen die Möglichkeit eröffnet, das ganze uns experimentell bekannte Zustandsbereich im gasförmigen Zustande von 500 bis —270,52° C und von 0 bis 15000 Atm., d. h. die Versuche von Olszewski, Chappuis, Kamerlingh Onnes, Holborn und Schultze, Henning und Heuse, Holborn und Otto, Bridgman, Keyes u. a. über Volumenenergie und die Versuche von Olszewski, Witkowski, Scheel und Heuse, Hausen, Roebuck u. a. über die kalorischen Größen in einer Zustandsgleichung. $vp = R\psi + pf(t, p)$ zusammenzufassen.

Leningrad, Januar 1935.

---

[1]) E. H. Amagat, Ann. chim. phys. **29**, 68, 1893.

Berechnung einiger neuen Atomformfaktoren.

Von **Béla v. Sz. Nagy** in Szeged.

(Eingegangen am 16. Februar 1935.)

In einem Artikel in dieser Zeitschrift[1]) habe ich ein Verfahren gegeben, mittels dessen man approximative Atomformfaktorkurven beliebiger, genügend viele Elektronen enthaltenden Atome und Ionen auswerten kann. Dort habe ich auch eine Reihe von Beispielen ausgerechnet. Ich gebe hier in der Tabelle 2 eine Fortsetzung davon. Ich führe auch die F_0-Werte von Fe^{+++}, Rb^+, Cs^+, X, Au^+ auf, weil diese in der genannten Arbeit leider einige Rechen- bzw. Druckfehler enthielten; die berichtigten Ziffern sind kursiv gedruckt[2]). Die Tabelle 1 enthält ausführlich die F_0-Werte von Cs. Diese Tabelle kann man zur Auswertung der F_0-Kurve eines beliebigen neutralen Atoms mit der Ordnungszahl Z benutzen, denn diese steht mit der F_0-Kurve von Cs ($Z = 55$) in folgender Beziehung[3]):

$$F_0^{(Z)}\left(\frac{\sin\Theta}{\lambda}\right) = \frac{Z}{55} F_0^{(55)}\left(\left(\frac{55}{Z}\right)^{1/3} \frac{\sin\Theta}{\lambda}\right).$$

Tabelle 1. F_0-Werte von Cs.

$\frac{\sin\Theta}{\lambda}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
F_0	55	51,8	46	40,1	34,6	30,2	26,6	23,7	21,1	19	17,2

$\frac{\sin\Theta}{\lambda}$	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2
F_0	15,7	14,4	13,3	12,3	11,5	10,6	9,7	9,2	8,6	8,1

[1]) B. v. Sz. Nagy, ZS. f. Phys. **91**, 105, 1934. — [2]) Ich möchte hier noch einige Druckfehler der oben genannten Arbeit berichtigen. Man muß in der Formel (1) den Integranden mit r^{-1}, in Formel (2) die rechte Seite mit r^2, in Formel (3) im ersten Integral mit r multiplizieren. Man hat auch in der zweiten Hälfte der Tabelle 2 statt s_1, s_2, s_3, s_4 richtig s_0, s_1, s_2, s_3 zu lesen. — [3]) Siehe a. a. O.

Tabelle 2.

$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,3
Fe^{+++}	23	*21,5*	*18,8*	*16,1*	*13,7*	*11,8*	*10,2*	*9,2*	*8,2*	*7,2*	*6,5*	*5,9*	*5,4*	*5*
Co	27	24,8	21	17,5	14,7	12,6	10,8	9,4	8,3	7,5	6,7	6,1	5,6	5,1
Ni	28	25,8	21,9	18,2	15,4	13,2	11,35	9,9	8,75	7,8	7	6,4	5,9	5,35
Cu	29	26,8	22,7	19	16	13,7	11,9	10,4	9,1	8,2	7,4	6,7	6,1	5,6
Zn	30	27,7	23,6	19,8	16,7	14,3	12,4	10,9	9,55	8,5	7,7	7,1	6,4	5,9
As	33	30,6	26,3	22	18,8	16,1	14	12,2	10,8	9,65	8,8	8	7,3	6,7
Rb^{+}	36	33,8	29,4	25,2	*21,4*	*18,6*	16,2	14,4	12,8	11,5	10,4	9,4	8,5	7,8
Ag^{+}	46	43,4	38,2	33,2	28,6	24,9	21,9	19,2	17,3	15,5	14	12,9	11,8	11
Cd	48	45	39,6	34,25	29,5	25,6	22,5	19,9	17,7	15,9	14,4	13,1	12	11,2
Sn	50	47	41,5	36	30,9	27	23,6	21	18,7	16,8	15,2	13,9	12,7	11,8
Sb	51	48	42,4	36,8	31,6	27,55	24,2	21,5	19,2	17,2	15,6	14,2	13	12,1
Te	52	49	43,3	37,6	32,4	28,25	24,85	22,1	19,7	17,6	15,9	14,6	13,3	12,4
X	54	50,9	45	39,4	33,8	*29,6*	26	23	20,7	18,7	16,8	15,4	14	13
Cs^{+}	54	50,9	45,2	39,6	34,6	30	*26,3*	23,4	20,8	18,9	17,2	15,7	14,4	13,2
Ta	73	69,3	62,6	55,2	48,4	42,5	37,9	33,9	30,4	27,5	24,7	22,8	21	19,4
Ir	77	73,1	66,4	58,6	51,4	45,9	40,5	36,1	32,6	29,4	26,8	24,5	22,6	20,9
Pt	78	74,2	67,4	59,5	52,2	46,2	41,1	36,9	33,2	30,1	27,2	24,8	23	21,2
Au^{+}	78	74,8	67,4	60	53	46,8	41,5	37	*33,5*	30,4	27,6	25,5	23,4	21,6
Au	79	75	68,2	60,4	53,2	46,8	41,7	37,4	33,8	30,4	27,6	25,3	23,3	21,6
Hg	80	76,1	69,2	61,3	53,9	47,5	42,4	37,9	34,4	31	28,1	25,7	23,7	22
Pb	82	78,1	71	63	55,5	49	43,7	39,1	35,4	31,9	29,1	26,6	24,4	22,7
Bi	83	79	72	63,8	56,2	49,8	44,2	39,7	35,9	32,4	29,5	27	24,9	23,1

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.)

Zur Deutung der Hume-Rotheryschen Regel für intermetallische Verbindungen.

Von **U. Dehlinger** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1935.)

Nach Jones sind in der γ-Phase (z. B. Cu_5Zn_8) die Blochschen Wellen der ersten Zone bei der experimentellen Valenzelektronenzahl annähernd vollständig mit Elektronen besetzt; eine Rechnung nach derselben Methode ergibt nun, daß das noch besser für die hexagonale ε-Phase ($CuZn_3$) gilt, während in der hochsymmetrischen β-Phase (CuZn) die experimentelle Elektronenzahl zur vollständigen Besetzung nicht ausreicht. (Wie bei allen einfachen Translationsgittern würde sich auch hier die Zahl von zwei Elektronen pro Atom ergeben.) Dem scheint die experimentelle Tatsache zu entsprechen, daß die β-Phase nur bei höherer Temperatur stabil ist. Beides führt zu der schon früher vorgeschlagenen freien Rotation der Ladungsverteilung, wonach in der kubisch innenzentrierten β-Phase ein Elektron auf zwei Atome zwischen einem Atom und nur einem seiner acht Nachbarn eine bindende Bahn beschreibt, diese Bahn aber im Laufe der Zeit regellos auf jeden der Nachbarn übergeht. Elektrostatische Überlegungen zeigen, daß diese Struktur nur bei ungefähr $^3/_2$ Valenzelektronen pro Atom stabil ist. Die Umwandlungsmöglichkeiten bei Temperaturänderung und bei Einführung weiterer Kräfte werden erörtert, ebenso die Darstellung der Verhältnisse im Blochschen Raum.

I. Die Beschreibung nach Jones. Von H. J. Jones[1]) wurde die Elektronenkonfiguration der Hume-Rotheryschen Phasen vom Typus des γ-Messings[2]) (Cu_5Zn_8) im Blochschen k-Raum[3]) beschrieben. Er beweist allgemein, daß die erste Unstetigkeitsfläche in diesem Raume von denjenigen Netzebenen des Gitters gebildet wird, an welchen auch die ersten starken Röntgenreflexionen erfolgen; somit kann er die Zahl der Blochschen Wellen und damit auch die Zahl der Elektronen angeben, die in dem Gitter vorhanden sein können, wenn der k-Raum gerade bis zur ersten Unstetigkeitsfläche aufgefüllt ist. Für das γ-Gitter, dessen kubische Grundzelle durch eine Verzerrung von 27 einfach innenzentrierten Zellen entsteht und

---

[1]) H. J. Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 225, 1934. — [2]) Zusammenfassende Darstellung z. B.: U. Dehlinger, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **10**, 325, 1931; G. Masing, Handb. d. Metallphys., Bd. I, Leipzig 1935. — [3]) Siehe besonders A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl. Der k-Raum ist ein reziprokes Gitter, in dem Wellenrichtung und Wellenlänge der Eigenfunktionen der äußersten Elektronen des Metalls dargestellt sind. An den Unstetigkeitsflächen ändern sich die Energieterme sprunghaft.

52 Atome enthält, und dessen erste stärkere Röntgenreflexionen die Indizes (330) und (411) tragen, kommt er so auf eine Besetzung von 89 Elektronen pro Zelle. Nach der experimentellen Hume-Rotheryschen Regel sind im γ-Gitter im Mittel 84 Elektronen pro Zelle (1,62 pro Atom) vorhanden; es ergibt sich also, daß der k-Raum bis zur ersten Unstetigkeitsfläche fast voll aufgefüllt ist. Dies führt nach Jones zu einer Verstärkung des Diamagnetismus und des (positiven) Hall-Effekts, was mit der experimentellen Erfahrung in gutem Einklang steht.

Es liegt nahe, diese Rechnungen auch für die anderen Hume-Rotheryschen Gitter zu versuchen. Wir betrachten zunächst das *kubisch innenzentrierte* β-Gitter, das erfahrungsgemäß auftritt, wenn die Elektronenzahl pro Atom ungefähr $^3/_2$ ist. Die erste Röntgenreflexion im innenzentriert kubischen Gitter findet an den Ebenen (1 1 0) statt, die erste Zone des k-Raumes wird also begrenzt von einem Rhombendodekaeder, dessen Flächen vom Nullpunkt den Abstand $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ haben, wenn die Würfelkantenlänge des Gitters gleich 1 gesetzt wird (Schnitt in Fig. 2). Der Inhalt dieses Rhombendodekaeders ist gleich 2, es entspricht genau der ersten plus der zweiten Brillouinschen Zone[1]). Wir können also bis zur ersten Unstetigkeit im k-Raum des innenzentriert kubischen Gitters vier Elektronen unterbringen, also pro Atom zwei Elektronen. Diese Zahl ist also wesentlich größer als es der Erfahrung entspricht, sie ist sogar größer als die für die γ-Phase gültige Zahl von 1,62. Nach der Methode von Jones würde sich also ergeben, daß bei $^3/_2$ Elektronen pro Atom sich leichter die γ-Phase bildet als eine innenzentriert kubische Phase.

Bei einem *flächenzentriert kubischen* Gitter haben wir als Begrenzung des k-Raumes nach Jones die Oktaederebenen im Abstand $\frac{1}{2}\sqrt{3}$ sowie die Würfelflächen zweiter Ordnung im Abstand 1 zu nehmen. Der Raum-inhalt wird viermal so groß wie der des Einheitswürfels, so daß wir auf jedes der vier Atome der Grundzelle zwei Elektronen bis zur ersten Unstetigkeit des k-Raumes einbauen können, also ebensoviel wie beim innenzentriert kubischen Gitter.

Offenbar ergibt sich diese Zahl von zwei Elektronen pro Atom für *alle* diejenigen Gitter, die sich als einfache *Translationsgitter* darstellen lassen. Bauen wir nämlich in ein einfaches Gitter ein weiteres Atom pro Zelle so ein, daß z. B. eine Grundtranslation halbiert wird, so wird die Zahl der Blochschen Wellen, die in diese Translationsrichtung fallen, verdoppelt, gleichzeitig aber auch die Zahl der Atome Die Zahl der Wellen pro Atom bleibt

[1]) L. Brillouin, Quantenstatistik. Berlin 1931.

also unverändert; weiterhin können wir dann die Achsenwinkel verändern, ohne daß die Zahl der Blochschen Wellen geändert wird.

Bauen wir dagegen ein Atom in eine Lage mit vollständig irrationalen (bezogen auf die Grundtranslationen) Koordinaten ein, so wird die Zahl der möglichen Blochschen Wellen dadurch nicht geändert, wohl aber die Zahl der Atome pro Zelle um 1 vergrößert. Der Inhalt der ersten Zone des k-Raumes, pro Atom gerechnet, wird dadurch also auf die Hälfte verkleinert. Ist die Lage des neu eingebauten Atoms aber so, daß dadurch wenigstens ein Teil der Gittertranslationen halbiert wird, so werden wenigstens in diesen Richtungen neue Blochsche Wellen entstehen können, die Zahl der Elektronen pro Atom liegt jetzt zwischen 1 und 2.

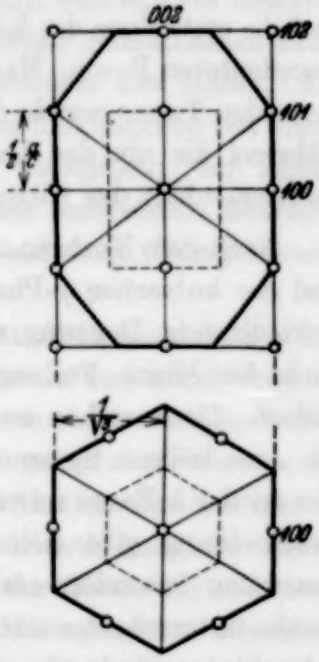


Fig. 1. Erste Zone des k-Raums einer hexagonalen Kugelpackung. Die eingezeichneten Punkte bilden das reziproke Gitter.

Die *hexagonale* dichteste *Kugelpackung* läßt sich, da die Atome nicht in Symmetriezentren liegen, sicher nicht als einfaches Translationsgitter darstellen. Die ersten Röntgenreflexionen, die nach Jones den k-Raum begrenzen, stammen hier von den Netzebenen (100), (002) und (101). In Fig. 1 sind die ersten Punkte des reziproken Gitters und die durch sie gehenden, auf den vom Nullpunkt gezogenen Vektoren senkrecht stehenden begrenzenden Netzebenen eingetragen. Wie eine leichte Rechnung ergibt, ist das Volumen der in Fig. 1 dargestellten Zone im Verhältnis zu der durch (100) und (001) begrenzten Zone eines einfach hexagonalen Gitters, die zwei Elektronen pro Grundzelle aufnehmen könnte, gleich

$$V = 2 - \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2\right],$$

und für einen Wert des hexagonalen Achsenverhältnisses c/a von $2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1{,}63$ gibt das

$$V = 1{,}746.$$

Wir können daher auf jedes der zwei Atome der Grundzelle 1,746 Elektronen bis zur ersten Unstetigkeit im k-Raum einbauen. Diese Zahl ist genau gleich derjenigen, die experimentell nach der Hume-Rotheryschen Regel für

die hexagonale dichteste Kugelpackung (sogenannte ε-Phase) gefordert wird. Die Auffüllung der ersten Zone ist hier sogar besser als für die γ-Phase.

Denken wir uns die ein Atom umgebenden Nachbarn erster Sphäre sämtlich aus ihren Lagen verschoben und in Lagen mit irrationalen Parametern gebracht, so müssen wir dieses neue Gitter durch eine einfach hexagonale Grundzelle mit der doppelten Basiskantenlänge beschreiben und die erste Zone des k-Raumes verkleinert sich auf den in Fig. 1 gestrichelt angedeuteten Raum. Man kann also sagen, daß die außerhalb dieses Gebietes liegenden Terme gerade die regelmäßige Umgebung eines Atoms bestimmen, während die um den Ursprung des k-Raumes herumliegenden Terme den Zusammenhalt des Gitters in zweiter und höherer Sphäre besorgen.

Nach dem Vorhergehenden kann man im Falle der hexagonalen ε-Phase und der kubischen γ-Phase die Jonessche Beschreibung als eine vorläufig befriedigende Deutung der Hume-Rotheryschen Regel ansehen, wenn auch der kleine Füllungsdefekt im letzteren Falle noch einer Erklärung bedarf. Ganz anders ist es aber bei der kubisch innenzentrierten β-Phase, die eine höhere Symmetrie besitzt als die beiden erstgenannten Gitter; hier ist der k-Raum nur zu $^3/_4$ mit Elektronen aufgefüllt und die Jonessche Beschreibung gibt keinerlei Anhaltspunkte dafür, warum gerade diese Besetzung besonders stabil sein sollte. Wie vom Verf. mehrmals betont wurde, unterscheiden sich *experimentell* die β-Phasen von den beiden anderen betrachteten dadurch, daß sie vorzugsweise, wahrscheinlich sogar ausschließlich bei höheren Temperaturen stabil sind und sich bei tieferen Temperaturen in weniger symmetrische Gitter umwandeln. Diese Tatsache gibt einen Hinweis darauf, daß das Auftreten der β-Phasen etwas anders zu erklären ist als das der ε- und γ-Phasen.

II. Beschreibung durch einzelne Bindungen. In einer früheren Arbeit[1]) wurde die Elektronenkonfiguration der Hume-Rotheryschen Phasen von einem andern Ausgangspunkt aus beschrieben. Es wurde dort versucht, den einzelnen Elektronen bestimmte Bindungsrichtungen zuzuweisen, deren Betätigung für die Aufrechterhaltung des Gittertyps notwendig erschien. Dazu mußte man diese Bindungen abzählen; im Falle des kubisch innenzentrierten Gitters der β-Phase ergab sich so z. B. leicht, daß man für die Bindung der ein Atom umgebenden acht Nachbarn erster Sphäre entweder eine kugelsymmetrische Anziehung braucht, für die eine ganze Zahl von Elektronen pro Atom nötig ist, oder acht einzelne Bindungen. Dazu kommt dann noch die Bindung der Nachbarn zweiter und höherer Sphäre, wozu

[1]) U. Dehlinger, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 45, 1933.

man wieder mindestens ein Elektron pro Atom braucht. Auch durch diese Abzählung ergab sich also ebenso wie nach der Jonesschen Methode, daß in der β-Phase die experimentell gefundene Elektronenzahl nicht genügt, um auch nur die Bindungen erster Sphäre mit einzelnen Elektronen zu besetzen. So kam man zu der Annahme, daß hier ein Elektron pro Atom im Elektronengas die Bindung höherer Sphäre besorgt, während ein Elektron auf je zwei Atome sich auf einer diesen beiden Atomen gemeinsamen Bahn bewegt und so die nächstbenachbarten Atome besonders fest bindet. Die Richtung dieser Bindung sollte dann in jedem Augenblick regellos von einem zum andern der acht gleichwertigen Nachbarn übergehen; der infolge dieser freien Rotation in der freien Energie der Phase auftretende Entropiebetrag sollte die Beschränkung ihrer Stabilität auf hohe Temperaturen erklären.

Im folgenden soll nun noch die Tatsache verständlich gemacht werden, daß diese Elektronenkonfiguration ein innenzentriertes und nicht etwa ein flächenzentriertes kubisches Gitter zur Folge hat, was sich nach Abschnitt I mit Hilfe des k-Raumes nicht verstehen läßt. Wir gehen dazu aus von der Erfahrung, daß beim Übergang von einer Modifikation zur andern im metallischen Gebiet mit guter Annäherung die Dichte konstant bleibt; offenbar wird die Dichte wesentlich von den in der Mitte des k-Raumes gelegenen Termen bestimmt, die unabhängig von der speziellen Koordinationszahl sind und hauptsächlich eine Bindung der Atome in zweiter und höherer Sphäre besorgen. Wenn wir aber bei konstant gehaltener Dichte die Koordinationszahl verringern, z. B. beim Übergang flächenzentriert nach innenzentriert von 12 auf 8, so muß aus geometrischen Gründen der Atomabstand erster Sphäre um einige Prozente abnehmen. Dieser Abstandsverringerung sucht die abstoßende Kraft zwischen den Atomen entgegenzuwirken; ist sie genügend klein, dann ist ein innenzentriertes Gitter stabiler als ein flächenzentriertes. Dies ist offenbar der Fall der Alkalimetalle. Anders ist es bei den Metallen erster Art (Eisen- und Platinmetallen, sowie Ag, Cu, Au); hier bewirken die d-Elektronen, die eine noch nicht vollkommen abgeschlossene Schale bilden, eine starke Anziehung zwischen den unmittelbar benachbarten Atomen, welche die Wirkung der äußersten Elektronen (Valenzelektronen) auf die Nachbarn zweiter Sphäre überwiegt (und welche im übrigen für die starke Abstandsverminderung und Schmelzpunktserhöhung usw. gegenüber den Alkalimetallen verantwortlich zu machen ist). Daher sucht hier jedes Atom möglichst viele Nachbarn erster Sphäre um sich zu versammeln, von welchen jeder mit einem Elektron aus dem nicht abgeschlossenen Atomrumpf gebunden wird; so entsteht das

flächenzentriert kubische Gitter bei allen Metallen erster Art mit Ausnahme der ferromagnetischen, bei welchen besondere Verhältnisse vorzuliegen scheinen.

Mischt man nun zu einem solchen Metall erster Art, z. B. zu Cu, das ein Elektron pro Atom zum Valenzelektronensystem beiträgt, ein Metallatom zweiter Art, z. B. Zn, zu, so wird zunächst die allgemeine Anziehung der Atome erster Sphäre abgeschwächt, was man an der dabei eintretenden Gitteraufweitung erkennt. Außerdem trägt das Zn zwei Elektronen pro Atom zum Valenzelektronensystem bei, wodurch Gesamtvalenzelektronenzahlen zwischen Eins und Zwei entstehen; daher tritt die zu Anfang dieses Abschnittes besprochene besondere Bindung eines Nachbaratoms durch ein einzelnes Valenzelektron ein. Die dadurch hinzukommende Energie ist unmittelbar nicht von der Koordinationszahl abhängig, da ja immer nur eines der koordinierten Atome gebunden werden kann; es wird daher das Gitter bevorzugt werden, bei welchem der Atomabstand am kleinsten ist, und das ist bei konstant gehaltener Dichte das Gitter mit der kleinsten Koordinationszahl. Bei tiefen Temperaturen, bei welchen die Entropie in der freien Energie noch keine Rolle spielt, werden daher Strukturen mit sehr kleiner Koordinationszahl, unter Umständen mit nur paarweiser Verknüpfung der Atome entstehen, was von der experimentellen Erfahrung bestätigt wird; bei höheren Temperaturen wird die infolge der freien Rotation der Bindungsrichtung größere Entropie der höher symmetrischen Gitter zur Wirksamkeit kommen und daher das innenzentriert kubische Gitter auftreten. Bei den höchsten Temperaturen schließlich könnte auch das flächenzentriert kubische Gitter stabil sein, wenn die infolge der Vergrößerung des Abstandes erster Sphäre auftretende Verringerung der Bindungsenergie durch die Vergrößerung der Rotationsentropie vom Wert $R \ln 8$ auf $R \ln 12$ kompensiert wird.

Die ebenfalls innenzentriert kubische Phase CuPd, welche zur Gruppe der Legierungen der Metalle erster Art untereinander gehört, unterscheidet sich entsprechend dem oben Gesagten von den Hume-Rotheryschen β-Phasen (Legierungen zwischen Metallen erster und zweiter Art) dadurch, daß die allseitige Anziehung der Atomrümpfe im Verhältnis zu der Wirkung der einzelnen Bindungselektronen[1]) noch wesentlich stärker ist. Deshalb sind hier die Gitter mit kleiner Koordinationszahl weniger stabil als im Hume-Rotheryschen Falle, und wir erhalten den dort bei sehr hohen

[1]) Von welchen ein halbes pro Atom eine freie Rotation ausführt, siehe U. Dehlinger, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 45, 1933.

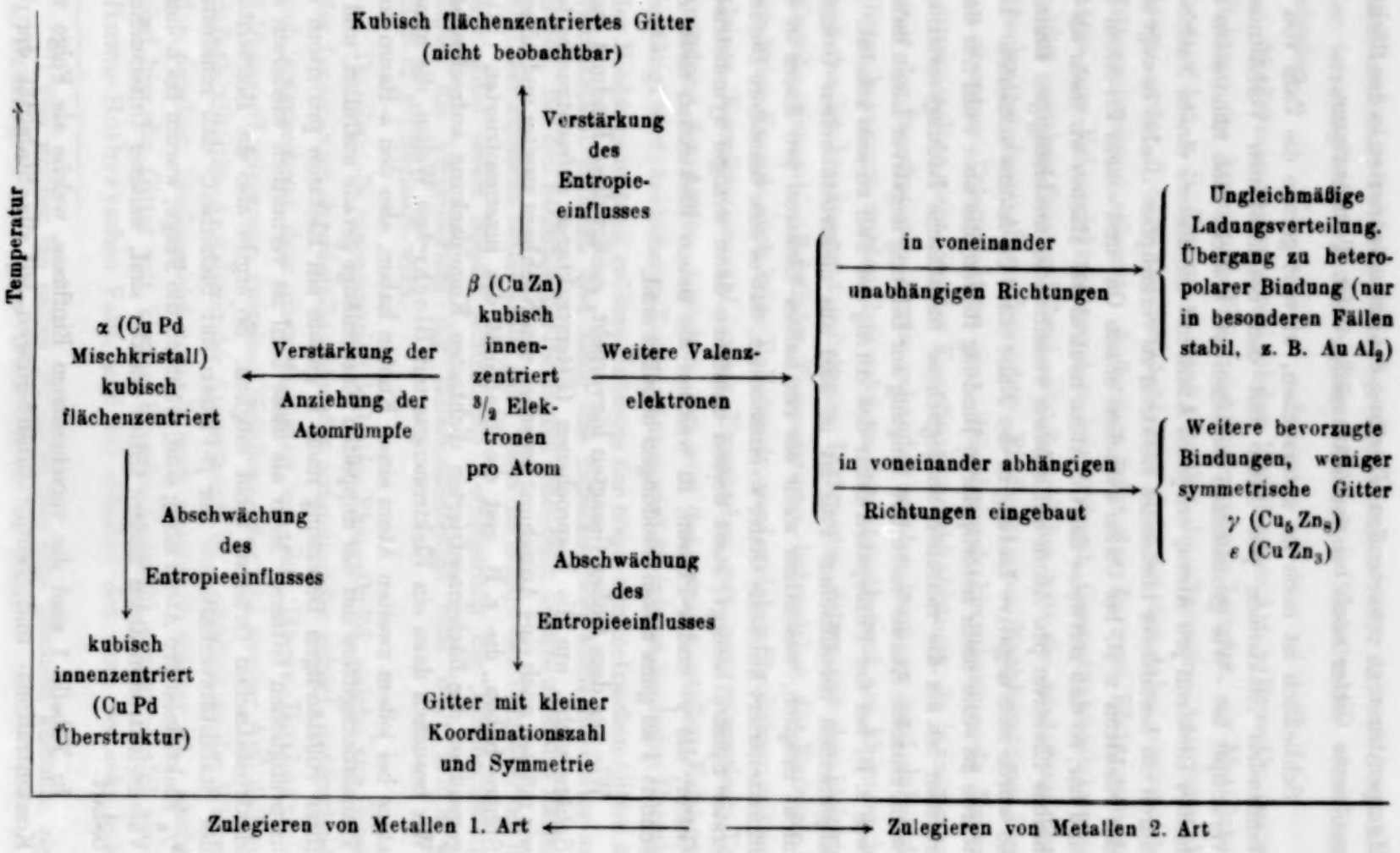
Temperaturen zu erwartenden Übergang des innenzentrierten in das flächenzentrierte Gitter noch bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen.

Schließlich ist noch zu untersuchen, wieweit gerade die Zahl von $^3/_2$ bindenden Elektronen pro Atom mit den beschriebenen Verhältnissen verknüpft ist. Wie geometrisch zu sehen ist, braucht man mindestens ein halbes Elektron pro Atom, um jedes Atom mit mindestens einem Nachbarn durch ein besonderes bindendes Elektron zu verknüpfen. Dabei bewegt sich das Elektron z. B. bei CuZn zwischen einem Cu- und einem Zn-Atom hin und her, so daß zeitweise das Cu-Atom neutral ist. Hätten wir mehr als ein halbes Elektron pro Atom auf solchen voneinander unabhängigen Bahnen, so würde sich negative Ladung in der Nähe eines Cu-Atoms anhäufen. Dies würde zu einer mehr heteropolaren Bindung führen, die aber wohl nur dann stabiler ist als die räumlich ausgeglichene metallische Ladungsverteilung, wenn einzelne Atome besondere Neigung zur Bildung negativer Ionen haben, was z. B. bei der Flußspatstruktur des $AuAl_2$ der Fall zu sein scheint. Im allgemeinen metallischen Fall ist es also aus elektrostatischen Gründen nicht möglich, wesentlich mehr als ein halbes Elektron pro Atom in das innenzentriert kubische Gitter so einzubauen, daß es eine besondere Bindung erster Sphäre besorgt; statt dessen entstehen dann weniger symmetrische Gitter, die γ- und ε-Phasen, in welchen die neuen Elektronen nach Abschnitt I an ganz neuen Bindungen beteiligt sind.

Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, genügt diese Bindung erster Sphäre nicht, um die besprochenen Gitterstrukturen aufrechtzuerhalten; wir müssen noch eine Anziehung zwischen den Nachbarn zweiter und höherer Sphäre haben, die z. B. erst die Stabilität des innenzentrierten Gitters gegenüber der flächenzentrierten dichtesten Kugelpackung aufrechterhält. Wir brauchen dazu ein Elektronengas mit Blochschen Wellen, die mindestens bei jedem zweiten Atom einen Knoten haben, also den k-Raum eines Translationsgitters mit der doppelten Kantenlänge gerade ausfüllen, und zu ihrer vollständigen Besetzung nach I. gerade ein Elektron pro Atom des ursprünglichen Gitters. Mehr als diese Zahl ist vermutlich wiederum aus elektrostatischen Gründen nicht möglich. So ergibt also die Betrachtung der Stabilitätsverhältnisse der β-Phasen mit Sicherheit, daß mindestens $^3/_2$ Elektronen pro Atom nötig sind, während die Frage, warum bei höheren Valenzelektronenzahlen andere Gitter stabiler sind, weiterer Untersuchung bedarf.

In Tabelle 1 sind die verschiedenen Einflüsse, welche als Folge von Konzentrations- und Temperaturänderungen auf die Stabilität der be-

Tabelle 1.


Kubisch flächenzentriertes Gitter
(nicht beobachtbar)
Verstärkung des Entropieeinflusses
Temperatur
α (Cu Pd Mischkristall) kubisch flächenzentriert
Verstärkung der Anziehung der Atomrümpfe
β (Cu Zn) kubisch innenzentriert 3/2 Elektronen pro Atom
Weitere Valenzelektronen
in voneinander unabhängigen Richtungen
Ungleichmäßige Ladungsverteilung. Übergang zu heteropolarer Bindung (nur in besonderen Fällen stabil, z. B. Au Al2)
in voneinander abhängigen Richtungen eingebaut
Weitere bevorzugte Bindungen, weniger symmetrische Gitter
γ (Cu5 Zn8)
ε (Cu Zn3)
Abschwächung des Entropieeinflusses
kubisch innenzentriert (Cu Pd Überstruktur)
Abschwächung des Entropieeinflusses
Gitter mit kleiner Koordinationszahl und Symmetrie
Zulegieren von Metallen 1. Art
Zulegieren von Metallen 2. Art

trachteten Gitterformen einwirken, durch Pfeile dargestellt. Wie man sieht, steht das so konstruierte allgemeine Zustandsdiagramm durchaus im Einklang mit der experimentellen Erfahrung.

III. Beschreibung der β-Phase im k-Raum. In den einfachen Translationsgittern fallen die Koordinationsrichtungen, d. h. die Richtung von einem Atom zu seinen nächsten Nachbarn, stets mit Richtungen von Blochschen Wellen zusammen; in anderen Gittern trifft dies im allgemeinen nicht zu. Im ersteren Falle kann man daher immer diejenigen Terme, die unmittelbar zwei Atome aneinander binden, mit bestimmten Blochschen Wellen identifizieren. Daher können wir die oben beschriebene Elektronenkonfiguration der β-Phasen auch in einem Blochschen k-Raum abbilden.

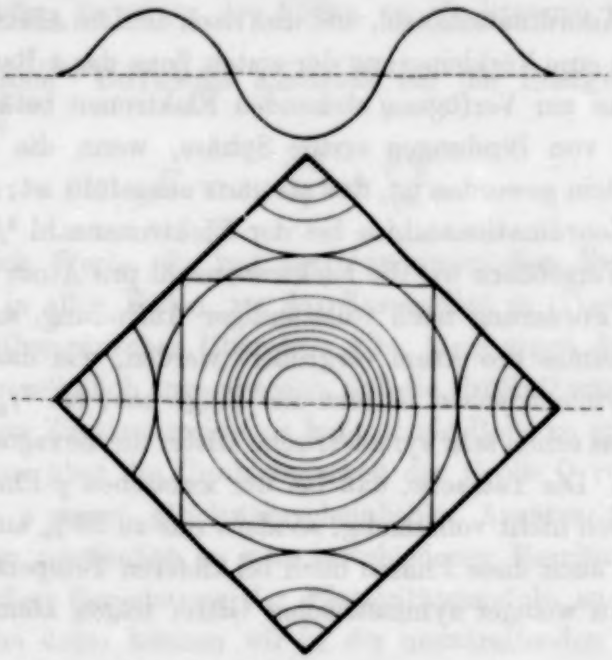


Fig. 2. Schnitt durch die erste Zone des k-Raums eines innenzentriert kubischen Gitters und schematischer Verlauf des Energieniveaus in derselben. Das dünn eingezeichnete Quadrat zeigt die Lage der ersten Zone des entsprechenden einfach kubischen Gitters.

Der k-Raum für das innenzentriert kubische Gitter wurde schon oben beschrieben. Diejenigen Wellen, die in den Koordinationsrichtungen liegen und deren Wellenlänge gerade das Doppelte des Atomabstandes ist, haben ihre Bildpunkte in den Ecken der Fig. 2. Wenn diese Wellen eine besonders starke Bindung ausüben, so liegen die ihnen entsprechenden Terme tiefer als die übrigen; daher entsteht in den in Fig. 2 eingezeichneten Ecken je eine Mulde in der Energieverteilung. Diese Mulden können aber nicht alle zugleich mit Elektronen besetzt sein; das würde nach dem oben Gesagten

zur Folge haben, daß sich an der Stelle eines Atoms zu viele Elektronen anhäufen. So wird die Richtung, deren Energiemulde ausgefüllt ist, im Laufe der Zeit wechseln.

Nachdem wir so ein Bild von der Elektronenkonfiguration der β-Phase im k-Raum gewonnen haben, können wir auch in dieser Darstellung den Übergang zu weniger symmetrischen Gittern elektronentheoretisch erklären: Beim Übergang zu tieferen Temperaturen verliert das Entropieglied in der freien Energie seine Wirksamkeit, es wird daher eine Konfiguration, in der dauernd eine der acht Mulden der Fig. 2 aufgefüllt bleibt und in der daher diese Bindungsrichtung vor den andern bevorzugt ist, stabiler sein als die hochsymmetrische. Die Bevorzugung dieser Bindungsrichtung hat aber eine Annäherung der Atome in dieser Richtung zur Folge, also eine Verringerung der Koordinationszahl, und dies nach dem im Abschnitt I Gesagten im allgemeinen eine Verkleinerung der ersten Zone des k-Raumes, gerechnet pro Atom. Die zur Verfügung stehenden Elektronen betätigen die größtmögliche Zahl von Bindungen erster Sphäre, wenn die erste Zone des k-Raumes so klein geworden ist, daß sie ganz ausgefüllt ist; so entstehen die sehr kleinen Koordinationszahlen bei der Elektronenzahl $^3/_2$ und bei tiefer Temperatur. Vergrößern wir die Elektronenzahl pro Atom unter Aufrechterhaltung der Forderung nach vollständiger Auffüllung, so muß die erste Zone des k-Raumes pro Atom vergrößert werden, was das Auftreten von etwas höher symmetrischen Gittern zur Folge hat; bei $^7/_4$ Elektronen erhalten wir so das schon sehr symmetrische Gitter der hexagonalen dichtesten Kugelpackung. Die Tatsache, daß bei der kubischen γ-Phase nach Jones der k-Raum noch nicht vollständig, sondern nur zu 95% aufgefüllt ist, läßt vermuten, daß auch diese Phasen noch bei tieferen Temperaturen eine Umwandlung in ein weniger symmetrisches Gitter zeigen können.

Berechnung der Energie und der Elastizitätskonstanten einiger heteropolaren Kristalle.

Von **V. Ždanow, A. Erschow** und **G. Galachow** in Tomsk.

(Eingegangen am 4. Februar 1935.)

Es wurden auf Grund der Wellenmechanik die Energie und die Elastizitätskonstanten einiger Alkalihalogenidkristalle berechnet, dabei wurde eine Annahme über die gegenseitige Kompensation der Polarisationskräfte und der Austauschkräfte zweiter Ordnung gemacht. Zur Rechnung wurden Eigenfunktionen und effektive Quantenzahlen benutzt, die von Slater nach der „self-consistent field"-Methode ermittelt wurden. Die Rechnungsergebnisse sind tabellarisch angegeben und stehen in befriedigendem Einklang mit den experimentellen Daten in den Fällen, wo die letzteren vorliegen.

Der „klassische" Bornsche Ausdruck für die Energie der heteropolaren Kristalle

$$U = -\frac{ke^2}{r} + \frac{\beta Q}{r^n} \tag{1}$$

ergibt bekanntlich Werte, die mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmen in allen Fällen, wo das Zusatzglied in (1), welches dieser Formel einen halbempirischen Charakter gibt, klein gegen das Hauptglied ist. Dabei wird gewöhnlich angenommen, daß die Größe Q von r unabhängig ist. Wo aber diese Zusatzenergie eine bedeutende Rolle zu spielen beginnt, wird die Annahme über die Unabhängigkeit der Größe Q von r nicht bestätigt, und die a priori gleichwahrscheinlichen Ansätze für diese Abhängigkeit führen gewöhnlich zu sehr verschiedenen Resultaten, was z. B. aus der Bornschen Berechnung der Elastizitätsmoduln zu erkennen ist.

Eine Ursache dafür können wir in der unzutreffenden Annahme für die Funktion (1) sehen, für welche die Bedingungen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=R} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=R} \sim \varkappa \tag{2}$$

gelten, wo R der Abstand der Ionen im Kristallgitter und $\varkappa$ die Kompressibilität ist. Diese Bedingungen werden zur Berechnung der Parameter Q und n benutzt[1]).

Ein besseres Resultat kann man von der Formel (1) nicht erwarten.

Wollen wir alle Kräfte, die auf ein Ion im Kristallgitter wirken, berücksichtigen, so müssen wir zur Coulombschen Wechselwirkungsenergie

[1]) M. Born, Ann. d. Phys. **61**, 87, 1920.

ein zusätzliches Glied hinzufügen, das die Energie der Polarisations- und Austauschkräfte ausdrückt; man könnte auch die „Selbstenergie" der Ionen hinzufügen. Man muß dann erwarten, daß dabei die Bedingungen (2) automatisch erfüllt werden. Zur Berücksichtigung der Polarisations- und Austauscheffekte müssen wir die Methoden der Quantenmechanik benutzen.

Auf die Kristalltheorie wurde die Quantenmechanik zuerst von Unsöld[1]) und Brück[2]) angewandt. In ihren Arbeiten wurde nur die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ladungen ins Auge gefaßt. Die Raumverteilung dieser Ladungen wird durch die Eigenfunktionen der Elektronen in den betreffenden Ionen angegeben. Die genannten Autoren benutzen für die Valenzelektronen Eigenfunktionen des Wasserstoffs, da hier nur Ionen mit vollen Elektronenschalen betrachtet wurden.

Das Rechnungsergebnis dieser Arbeiten führt zu Energieausdrücken, die von (1) nur durch das Zusatzglied verschieden sind. Dies Zusatzglied ist gleich dem Produkt eines exponentiellen Faktors und eines Polynoms

$$U = -\frac{k e^2}{r} + f(r, \delta)\, e^{-2\delta r}, \tag{3}$$

wo δ der effektiven Ladung des Rumpfes des größeren Ions proportional ist (die Theorie ist nur im Falle ungleicher Ionen anzuwenden). Formel (3) enthält nur einen Parameter δ, der aus der ersten der Bedingungen (2) zu bestimmen ist. Die zweite Bedingung wird dann automatisch erfüllt, und zwar sehr genau. Die aus (3) berechneten Werte der Kompressibilität fallen mit den experimentellen sehr gut zusammen. Daraus ist zu folgern, daß der Energieausdruck (3), dessen zweite Ableitung zu richtigen Ergebnissen führt, sehr nahe die Wirklichkeit wiedergibt. Es ist aber zu bemerken, daß Unsöld und auch Brück die Austausch- und Polarisationskräfte nicht berücksichtigt haben, wie aus Formel (3) zu ersehen ist.

Einen Versuch, die Austauschkräfte zu berücksichtigen, hat Hylleraas[3]) bei der Berechnung der Energie von LiH-Kristallen gemacht, wobei er einen Ausdruck gefunden hat, der keine Parameter enthält, die weiter bestimmt werden müssen; der aus diesem Energieausdruck berechnete Abstand der Ionen Li und H fällt mit dem experimentellen Werte genügend gut zusammen.

Die Methode von Hylleraas führt aber, wenn man sie auf Fälle etwas komplizierterer Atome anwendet, auf sehr bedeutende mathematische Schwierigkeiten. Darum scheint sie *praktisch* auf die Berechnung der Energie einer größeren Zahl von Verbindungen nicht anwendbar zu sein.

---

[1]) A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927. — [2]) H. Brück, ebenda **51**, 707, 1928. — [3]) E. Hylleraas, ebenda **63**, 771, 1931.

London[1]) hat die Aufgabe der intermolekularen Bindungen in zweiter Näherung gelöst und Polarisationskräfte erhalten, die sich mit dem Abstand proportional $1/r^7$ ändern; eine analoge Abhängigkeit erhält er für die Austauschkräfte zweiter Ordnung.

Anstatt einen theoretisch genauen Ausdruck für die Kristallenergie zu berechnen, greifen Born und Mayer[2]) die Frage von einer anderen Seite an, indem sie einfach einen solchen Energieausdruck zu finden versuchen, der möglichst gut die empirischen Tatsachen wiedergibt.

Sie erhalten

$$U(r) = -\frac{k e^2}{r} - \frac{c}{r^6} + A e^{-\frac{r_1 + r_2}{\varrho}} + \varepsilon, \qquad (4)$$

wo das zweite Glied der Polarisationsenergie entspricht und ε die Selbstenergie der Ionen, die als Oszillatoren zu betrachten sind, bezeichnet; r_1 und r_2 sind die Goldschmidtschen Ionenradien, und ϱ eine Größe, die für alle von Born und Mayer betrachteten Verbindungen konstant ist. Das Polarisationsglied ist klein im Vergleich mit allen anderen. Vermittelst der Bedingungen (2) kann man in Formel (4) alle Parameter auffinden und dann die Kristallenergie berechnen. Die Zusatzglieder sind dabei als klein angenommen. Das Ergebnis ist nicht viel von den früheren Resultaten von Born verschieden. Eine Möglichkeit, die Formel (4) in den Fällen zu benutzen, wo das Polarisationsglied nicht mehr als klein angesehen werden kann und dabei die Parameter aus der zweiten der Bedingungen (2) zu berechnen, scheint uns nicht zu bestehen. Denn in diesen Fällen können noch andere Funktionen von $1/r$ eine bedeutende Rolle spielen[3]).

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die elastischen Konstanten von heteropolaren Kristallen zu berechnen, und zwar mit einer Genauigkeit, die zum Vergleich mit den experimentellen Daten ausreichen könnte. Wir benutzen dabei die Methode von Unsöld und Brück, da die letztere uns die verlangte Genauigkeit der Rechnungen zu liefern scheint. Wir ersetzen aber die Wasserstoffeigenfunktionen, die die beiden Autoren zur Beschreibung der Ladungsverteilung benutzt haben, durch Funktionen, die nach der „self-consistent field"-Methode erhalten worden sind.

Wie schon erwähnt, haben Unsöld und Brück die Austausch- und Polarisationseffekte nicht berücksichtigt; der Austauscheffekt erster Ordnung ergibt eine Wechselwirkung der Ionen in Form einer exponentiellen

---

[1]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1931. — [2]) M. Born u. E. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, 1931. — [3]) F. London, ebenda **63**, 245, 1930.

Funktion, der Effekt zweiter Ordnung ein mit $1/r^6$ proportionales Glied. Für heteropolare Verbindungen vom Alkali-Halogenidtypus, wo die beiden Ionen als Systeme mit „gesättigten" Elektronendrallen zu betrachten sind, spielt in der Wechselwirkung der Effekt zweiter Ordnung die Hauptrolle. Die Austauschenergie ist also als proportional $1/r^6$ anzusehen. Die Polarisationsenergie ist auch durch bestimmte Polynome des Arguments $1/r$ dargestellt. Ihr Anteil an der Gesamtenergie des Kristalls ist gewiß kleiner als für einzelne Molekeln (London).

Wir setzen fest, daß die Austausch- und Polarisationsglieder sich gegenseitig genügend gut kompensieren und nehmen den Energieausdruck in der Form (3) an. Zur Bestimmung des einzigen Parameters δ benutzen wir die erste der Bedingungen (2). Als eine Bestätigung für die Richtigkeit unserer Annahme, daß die Austausch- und Polarisationseffekte sich gegenseitig kompensieren, können wir den Genauigkeitsgrad, mit welchem die zweite der Bedingungen (2) erfüllt ist, ansehen.

Die Berechnung der Elastizitätskonstanten nach einer Formel vom Typus (4) ergibt allerdings keine sehr befriedigenden Resultate. Wollen wir aber die Berechnung nach der Brückschen Methode ausführen, so ergibt sich eine ganz gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, was für die Möglichkeit einer „Kompensation" der Zusatzglieder bei der Berechnung dieser Erscheinungen zu sprechen scheint.

Wie auch Unsöld und Brück, beschränken wir uns auf die Betrachtung von Verbindungen, in welchen eines der Ionen kleiner als das andere ist und als punktförmig angesehen werden kann.

Die Form der Wellenfunktion für das größere Ion nehmen wir in der Slaterschen[1]) Form

$$\psi_{klm} = g\, r^{n^*-1} e^{-\frac{Z-S}{n^*} r}\, \Phi(\varphi, \Theta), \tag{5}$$

wo g der Normierungsfaktor ist und die effektive Quantenzahl n^* in folgender Weise mit der wirklichen Hauptquantenzahl n verknüpft ist:

$$\left.\begin{array}{lllllll} n &= 2 & 3 & 4 & 5 & 6\,, \\ n^* &= 2 & 3 & 3{,}70 & 4 & 4{,}20. \end{array}\right\}, \tag{6}$$

Z bedeutet die Kernladungszahl und S die Abschirmungskonstante. Zur Abkürzung setzen wir weiter $\delta = (Z - S)/n^*$. Wir haben es nur mit der Quantenzahl n zu tun, da die Quantenzahlen l und m auf das Endergebnis praktisch keinen Einfluß ausüben. Die Wechselwirkungsenergie der Punkt-

[1]) J. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

ladung, die wir anstatt des kleineren Ions betrachten, mit dem größeren Ion ist gleich:

$$U = \frac{\alpha(\beta-\alpha)e^2}{R} - \alpha\beta e^2 \int_0^\infty \frac{1}{r}\psi^2 \,\mathrm{d}\tau, \tag{7}$$

wo αe die Ladung des kleineren Ions ist, β die Zahl der Valenzelektronen des größeren Ions, $(\beta-\alpha)e$ die Ladung des Rumpfes, R den Abstand der Mittelpunkte der beiden Ionen und r den Abstand zwischen dem kleineren Ion und einem der Valenzelektronen bedeuten.

Indem wir das Integrationsgebiet für r (von Null bis ∞) in zwei Teilgebiete (von Null bis R und von R bis ∞) zerlegen und in solcher Weise die Integration ausführen, erhalten wir für verschiedene Quantenzahlen bestimmte Ausdrücke der Wechselwirkungsenergie eines Ionenpaares:

$$U = -\frac{\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta e^2 f(R)\, e^{-2\delta R}. \tag{8}$$

Betrachten wir ein Ion im Kristallgitter, so wird seine potentielle Energie, die aus der Wechselwirkung mit allen anderen Ionen herrührt.

$$U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2 f(R)\, e^{-2\delta R}, \tag{9}$$

wo k und γ Konstante sind, die mit dem Gittertyp in folgender Weise zusammenhängen:

Tabelle 1.

Gittertyp	Einfacher Kubus	Zentrierter Kubus	Tetraeder
k	1,75	2,73	1,65
γ	6	8	4

Tabelle 2.

Verbindung	n^*	R_0 in Å	δ	Z^*			$\varkappa \cdot 10^{11} \cdot \mathrm{dyn} \cdot \mathrm{cm}^{-2}$	
				Unser Wert	Brück	Slater	berechnet	beobachtet
Li F . .	2	3,905	1,24	2,48	2,60	2,40	6,96	7,00
Li Cl . .	3	4,850	1,29	3,87	4,54	5,75	3,32	2,97
Li Br . .	3,75	5,020	1,31	5,63	7,07	5,25	2,14	2,01
Na Cl . .	3	5,300	1,18	3,54	4,14	5,75	2,38	2,41
Na Br . .	3,75	5,640	1,31	4,91	6,54	7,25	2,22	1,96 2,33
K F . . .	3	5,020	1,24	3,72	—	7,75	3,01	3,01
K Br . .	3,75	6,231	1,17	4,32	5,90	7,28	1,70	1,61
K J . . .	4	6,622	1,14	4,57	—	7,25	1,10	1,16
Mg S . .	4	4,790	1,17	4,57	—	4,75	12,00	—
Be S . .	3	3,962	1,33	3,99	—	4,75	13,69	—
Zn S . .	3	4,400	1,20	3,60	—	4,75	9,07	7,76

Der Ausdruck (9) für verschiedene Quantenzahlen ergibt folgendes:

$$n^* = 2; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2\left[0{,}333\,\delta^3 R^2 + \delta^2 R + 1{,}500\,\delta + \frac{1}{R}\right]e^{-2\delta R}, \tag{10a}$$

$$n^* = 3; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2\left[0{,}044\,\delta^5 R^4 + 0{,}234\,\delta^4 R^3 + 0{,}667\,\delta^3 R^2 + 1{,}333\,\delta^2 R + 1{,}667\,\delta + \frac{1}{R}\right]e^{-2\delta R}, \tag{10b}$$

$$n^* = 3{,}75; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2\left[0{,}008\,\delta^{13/2} R^{11/2} + 0{,}005\,\delta^{11/2} R^{9/2} + 0{,}025\,\delta^{9/2} R^{7/2} + 0{,}513\,\delta^{7/2} R^{5/2} + 1{,}407\,\delta^{5/2} R^{3/2} + 2{,}639\,\delta^{3/2} R^{1/2} - 0{,}323\,\delta^{1/2} + \frac{1{,}212}{R}\right]e^{-2\delta R}, \tag{10c}$$

$$n^* = 4; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2\left[0{,}003\,\delta^7 R^6 + 0{,}022\,\delta^6 R^5 + 0{,}100\,\delta^5 R^4 + 0{,}333\,\delta^4 R^3 + 0{,}833\,\delta^3 R^2 + 1{,}500\,\delta^2 R + 1{,}750\,\delta + \frac{1}{R}\right]e^{-2\delta R}, \tag{10d}$$

$$n^* = 4{,}75; \quad U = -\frac{k\alpha^2 e^2}{R} + \alpha\beta\gamma e^2\left[0{,}017\,\delta^{15/2} R^{13/2} + 0{,}125\,\delta^{13/2} R^{11/2} + 0{,}610\,\delta^{11/2} R^{9/2} + 0{,}238\,\delta^{9/2} R^{7/2} + 6{,}294\,\delta^{7/2} R^{5/2} + 13{,}220\,\delta^{5/2} R^{3/2} + 33{,}182\,\delta^{3/2} R^{1/2} - 1{,}772\,\delta + \frac{5{,}231}{R}\right]e^{-2\delta R}. \tag{10e}$$

Um die Rechnungen zu vereinfachen, sind die effektiven Quantenzahlen 3,7 und 4,2 durch 3,75 bzw. 4,25 ersetzt, was keinen merklichen Fehler einführt, aber die Möglichkeit einer genauen Berechnung der entsprechenden Integrale (ohne Reihenentwicklung) ergibt.

Zur Bestimmung der effektiven Kernladungszahl des größeren Ions Z^* berechnen wir δ, indem wir die Kristallenergie gleich dem Minimum setzen und die experimentellen Daten über die Entfernung benachbarter entgegengesetzt geladener Ionen benutzen. Die Ergebnisse für einige Verbindungen sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Der erste Wert für Z^* ist nach den Formeln (10a, b, c, d, e) berechnet, der zweite ist aus der Arbeit von Brück entnommen und der dritte nach einer von Slater angegebenen Methode, die für isolierte Ionen gilt, berechnet. Es ist zu beachten, daß unsere Werte von Z^* kleiner sind als

die nach Slater berechneten, was ganz verständlich ist; unsere Werte sind auch kleiner als die von Brück berechneten Zahlen.

Ist δ bestimmt, so erhalten wir endgültige Formeln für die Berechnung der Energien der betreffenden Kristallgitter. In den beiden letzten Spalten der Tabelle sind die von uns berechneten und die experimentellen Werte für die Kompressibilität angegeben. Die letztere wird nach der Formel

$$\varkappa = \frac{1}{9\varrho R}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_0 \tag{11}$$

berechnet, wo ϱ für verschiedene Gittertypen folgende Werte annimmt:

Gittertyp	Einfacher Kubus	Zentrierter Kubus	Tetraeder
ϱ	2	1,54	3,08

Wir sehen aus der Tabelle, daß die berechneten und die experimentellen Kompressibilitätswerte sehr genau miteinander zusammenfallen. Ist diese Tatsache also als eine Bestätigung der Richtigkeit unserer Annahme über die Kompensation der Polarisations- und Austauschkräfte anzusehen, so kann man den Schluß ziehen, daß diese Annahme wirklich gerechtfertigt ist.

In der Tabelle 3 sind die von uns berechneten Werte der Energie (auf Mol bezogen) angegeben, sowie die Bornschen Werte, die gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. In dieser Tabelle ist auch die Oberflächenenergie aufgeführt (erg/mm^2), die aus der Formel (10) berechnet ist. Es gilt z. B. für das einfache kubische Gitter [für die Oberfläche (100)][1])

$$\sigma\,(100) = \left(\frac{0{,}035\,e^2}{R} - \frac{1}{R}\,U_{\text{exp}}\right)\frac{1}{R^2}, \tag{12}$$

wo U_{exp} den exponentiellen Teil der entsprechenden Formel (10) bedeutet.

Tabelle 3.

Verbindung	Energie U		Oberflächenenergie
	unsere Formel	Born	
Li F	240	254	580
Li Cl	202	205	274
Li Br	199	191	279
Na Cl	180	178	210
Na Br	174	169	174
K F	194	196	240
K Br	153	154	115
K J	148	143	113
Mn S	801	856	381
Be S	907	—	979
Zn S	819	753	794

[1]) J. Frenkel, Elektrische Theorie fester Körper. Leningrad 1924.

Aus der Tabelle ersieht man, daß die von uns berechneten Energiewerte (cal/Mol) sehr nahe den Bornschen liegen. Für die Oberflächenenergie erhalten wir Werte, die etwa 50% höher sind als die Werte, welche aus der Bornschen Formel berechnet werden können. Ein Vergleich mit dem Experiment ist leider wegen fehlender Daten nicht möglich.

Zur Berechnung elastischer Konstanten benutzen wir die üblichen Formeln, die diese Konstanten mit der Energie verknüpfen:

Schubmodul

$$\varkappa_{12} = \frac{3\varkappa - \varkappa_{11}}{2}, \tag{13}$$

wo z. B. für das einfache kubische Gitter gilt:

$$\varkappa_{11} = \frac{N}{V}\left(-\frac{2{,}34}{R} + \frac{1}{3}U''_{\text{exp}}\right). \tag{14}$$

Hier ist N/V die Zahl der Ionen in der Volumeneinheit und U''_{exp} der exponentielle Teil der zweiten Ableitung des Ausdrucks (10) für die Energie.

Poissonscher Koeffizient

$$\sigma = \frac{\varkappa_{12}}{\varkappa_{11} + \varkappa_{12}}, \tag{15}$$

Youngsches Modul

$$E = \varkappa_{11} - 2\sigma\varkappa_{12}. \tag{16}$$

Die berechneten Zahlenwerte sind in der Tabelle 4 wiedergegeben, wo für $\varkappa$ die Werte der Tabelle 2 nochmals eingesetzt sind.

Tabelle 4.

Verbindung	$\varkappa \cdot 10^{11}$ dyn · cm^{-2}		$\varkappa_{12} \cdot 10^{6}$	σ	E
	ber.	beob.	kg · mm^{-2}		kg · mm^{-2}
Li F	6,96	7,00	3204	0,192	14 000
Li Cl	3,32	2,97	1696	0,200	6 000
Li Br	2,14	2,01	1718	0,354	1 900
Na Cl	2,38	2,41	1234	0,201	4 400
Na Br	2,22	1,96—2,33	923	0,158	4 780
K F	3,01	3,01	857	0,087	7 340
K Br	1,70	1,61	369	0,036	4 470
K J	1,10	1,16	387	0,131	2 470
Mn S	12,00	—	6100	0,236	19 000
Be S	13,69	—	—	—	—
Zn S	9,07	7,76	9000	0,479	1 150

Wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist, fällt der von uns unter der oben erwähnten Annahme berechnete Wert des Youngschen Moduls E für Steinsalz in das Gebiet der untereinander sehr verschiedenen experimentellen

Werte (3800 bis 5300 kg/mm²). Der Vergleich der anderen berechneten Elastizitätskonstanten mit dem Experiment ist leider ebenfalls wegen fehlender Daten unmöglich.

Es ist zu bemerken, daß die Einführung der genaueren Slaterschen Eigenfunktionen anstatt derjenigen des Wasserstoffs zu keinen wesentlichen Abweichungen von den Brückschen Ergebnissen geführt hat; wir erhalten nur einen anderen Wert der effektiven Ladungszahl des größeren Ions, was gewiß nicht sehr wichtig ist. Wir können aber glauben, daß die von uns erhaltenen effektiven Ladungen besser als die Brückschen der Wirklichkeit entsprechen.

Zusammenfassung. Eine kritische Betrachtung der Arbeiten, die der Berechnung der Energie und der elastischen Konstanten der heteropolaren Kristalle gewidmet sind, zeigt, daß in einer Reihe dieser Arbeiten nicht alle im Kristall wirkenden Kräfte berücksichtigt sind (Unsöld, Brück), in anderen aber die Schwierigkeit der auf Fälle einfacher Ionen angewandten Methode keine Möglichkeit ihrer Anwendung in verwickelteren Fällen zuläßt (Hylleraas); es sind auch Arbeiten vorhanden, in denen einfach der Versuch gemacht wird, einen zutreffenden Energieausdruck aufzufinden, der zu mit dem Experiment zusammenfallenden Ergebnissen zu führen vermag (z. B. Born und Mayer). Solche Ausdrücke können nur dann angewandt werden, wenn das Zusatzglied klein gegen das Hauptglied, das der Coulombschen Energie entspricht, ist. Für die Berechnung der Elastizitätsmoduln können diese Formeln nicht verwendet werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden nach der Brück-Unsöldschen Methode einfache Ausdrücke für die Energie als Funktion der Ionenabstände erhalten, die dabei zu Werten der Elastizitätskonstanten führen, welche mit den experimentellen Daten verglichen werden können.

Bei der Berechnung wurde die Annahme gemacht, daß die Polarisations- und Austauschkräfte sich gegenseitig kompensieren und die Richtigkeit dieser Annahme an dem Zusammenfallen der berechneten und experimentellen Werte der Kompressibilität geprüft.

Zum Schluß halten wir es für unsere angenehme Pflicht, Herrn Professor P. Tartakowsky für die Anregung zu dieser Untersuchung, die Leitung und das stetige Interesse an unserer Arbeit herzlich zu danken.

Sibir. Phys.-Techn. Institut, Theoretische Abteilung.

Über eine Klasse von Lösungen der Diracschen Gleichung.

Von **D. M. Wolkow** in Leningrad.

(Eingegangen am 12. Februar 1935.)

1. Der Fall eines sinusoidalen Feldes. — 2. Lösung für den Fall, daß das äußere Feld aus polarisierten, in einer bestimmten Richtung fortschreitenden Wellen besteht, die ein *abzählbares* Spektrum nach Frequenz und Anfangsphasen haben.

1. Der Fall des sinusoidalen Feldes.

Es sei das skalare Potential des auf das relativistische Quantenelektron wirkenden äußeren Feldes gleich Null, das Vektorpotential sei

$$A = a\cos 2\pi\nu\left[t - \frac{nx}{c} + \alpha\right] = a\cos\varphi \text{ mit } \varphi = 2\pi\nu\left[t - \frac{nx}{c} + \alpha\right],$$

ν ist hier eine konstante Zahl (die Frequenz), t die Zeit, c die Lichtgeschwindigkeit, n ein Einheitsvektor (der die Richtung der Ausbreitung einer dem gegebenen A zugeordneten elektromagnetischen Welle anzeigt); x bedeutet den Vektor, der vom Anfangspunkt des fest gewählten rechtwinkligen Cartesischen Koordinatensystems nach dem veränderlichen Punkt geht, für den das obige Vektorpotential vorgeschrieben ist. $nx = (n, x) = xn$ ist das Zeichen des skalaren Produktes, a der zu n senkrechte konstante Vektor mit reellen Komponenten (so, daß man $(a, n) = 0$ hat), endlich α^0 eine Konstante.

Die Komponenten der Vektoren x, A, a, n, ... seien beziehentlich

$$x_1, x_2, x_3;\quad A_1, A_2, A_3;\quad a_1, a_2, a_3;\quad n_1, n_2, n_3;\quad \ldots$$

In unserem Falle stellt das äußere Feld eine sinusoidale elektromagnetische Welle mit fester Richtung und fester Frequenz dar. Die Diracsche Gleichung für die Funktion $\psi(x, t)$, die hier den Zustand des Elektrons in den Variablen x, t beschreibt, lautet wie folgt

$$\left\{\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \left(\alpha, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right) + \varrho_3 mc\right\}\psi(x, t) = 0. \qquad (1)$$

Hier ist $\hbar$ die durch 2π dividierte Plancksche Konstante, $\frac{\partial}{\partial x}$ ein Vektor mit den Komponenten $\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3}$, α ein Matrizenvektor $= \varrho_1\sigma$; σ hat die Komponenten $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sind die bekannten Diracschen Matrizen, e die Ladung des Elektrons, m die Masse.

Multipliziert man den in den geschweiften Klammern der Gleichung (1) stehenden Operator von rechts mit

$$\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right) - \varrho_3 mc, \tag{2}$$

so entsteht ein neuer Operator

$$\left\{\left(\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)^2 - \left(\sigma, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right)^2 - m^2c^2\right.$$
$$\left. - \varrho_1\left[\left(\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)^2\left(\sigma, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right) - \left(\sigma, i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right)\left(\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)\right]\right\}.$$

Man kann durch Vermittlung von Transformationen, die den bei Dirac (für die umgekehrte Faktorenfolge) gegebenen analog (s. 288) sind[1]), zeigen, daß der letzte Operator gleich

$$\left(\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)^2 - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right)^2 - m^2c^2 - \frac{\hbar e}{c}(\sigma, H) + i\varrho_1\frac{\hbar e}{c}(\sigma, E)$$

ist. H bedeutet das magnetische und E das elektrische äußere Feld:

$$H = \operatorname{rot} A, \quad E = -\frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t}.$$

Wir betrachten nun die Gleichung

$$\left\{\left(\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)^2 - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right)^2\right.$$
$$\left. - m^2c^2 - \frac{\hbar e}{c}(\sigma, H) + i\varrho_1\frac{\hbar e}{c}(\sigma, E)\right\} Z(x,t) = 0. \tag{3}$$

In unserem Falle ist

$$A = a\cos\varphi, \quad H = -\frac{2\pi\nu}{c}[a,n]\sin\varphi\ ^2), \quad E = \frac{2\pi\nu}{c}a\sin\varphi.$$

Führt man die Bezeichnung

$$-\frac{2\pi\nu\hbar e}{c^2}\{(\sigma,[a,n]) + i(\alpha,a)\} = -\frac{2\pi\nu\hbar ie}{c^2}[\alpha n + 1](\alpha,a) = g$$

ein, ändert in (3) die Zeichen und berücksicht, daß $\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_k}a_k\cos\varphi = 0$ ist (da $(a,n) = 0$ ist), so kann man die Gleichung (3) für das gegebene Feld auch so schreiben:

$$\left\{\frac{\hbar^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \hbar^2\frac{\partial}{\partial x_k^2} - 2i\hbar\frac{e}{c}a_k\cos\varphi\frac{\partial}{\partial x_k}\right.$$
$$\left. + \frac{e^2}{c^2}a_k^2\cos^2\varphi + m^2c^2 + g\sin\varphi\right\} Z(x,t) = 0. \tag{4}$$

Hier ist in jedem k enthaltenden Glied nach k von 1 bis 3 zu summieren:

---

[1]) Der Unterschied besteht allein im Vorzeichen vor der eckigen Klammer. — [2]) $[a,n]$ ist das Zeichen des vektoriellen Produktes von a und n.

Es sei p der Vektor des Bewegungsmoments des freien Elektrons und E seine Energie. Dann hat man:

$$\frac{E^2}{c^2} = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m^2 c^2 = p^2 + m^2 c^2. \tag{5}$$

Wir setzen voraus, daß die Lösung der Gleichung (4)[1]) in der Form

$$Z(x,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px] + F(\varphi)} \tag{6}$$ [1])

dargestellt werden kann, wo $F(\varphi)$ eine gesuchte Matrizenfunktion ist, die die folgende Eigenschaft haben soll: $FF' = F'F$, F' bedeutet dabei die Ableitung der Funktion $F(\varphi)$ nach φ.

Differenziert man (6), so erhält man:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \left[-\frac{iE}{\hbar} + 2\pi\nu F'\right] Z,$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} = \left\{\left[-\frac{iE}{\hbar} + 2\pi\nu F'\right]^2 + 4\pi^2\nu^2 F''\right\} Z,$$

$$\frac{\partial Z}{\partial x_k} = \left[\frac{i p_k}{\hbar} - \frac{2\pi\nu n_k}{c} F'\right] Z,$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_k^2} = \left\{\left[\frac{i p_k}{\hbar} - \frac{2\pi\nu n_k}{c} F'\right]^2 + 4\pi^2\nu^2 n_k^2 F''\right\} Z,$$

F'' bedeutet dabei die zweite Ableitung der Funktion $F(\varphi)$ nach φ.

Es ist nun

$$\frac{\hbar^2}{c^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} - \hbar^2 \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial^2 Z}{\partial x_k^2} = -\left\{m^2 c^2 + \frac{4\pi\nu\hbar i}{c}\left[\frac{E}{c} - np\right] F'\right\} Z.$$

Die die zweite Ableitung F'' enthaltenden Glieder werden verschwinden, da $h_1^2 = h_2^2 + h_3^2 = 1$ ist. Wir haben weiter

$$-2i\hbar\frac{e}{c}\cos\varphi \sum_{k=1}^{3} a_k \frac{\partial Z}{\partial x_k} = \left[2\frac{(a,p)\cdot e}{c}\cos\varphi\right] Z.$$

Die Gleichung (4) gibt

$$\left\{-\frac{4\pi\nu\hbar i}{c}\left[\frac{E}{c} - np\right] F' + \frac{2(a,p)e}{c}\cos\varphi + \frac{e^2 a^2}{c^2}\cos^2\varphi + g\sin\varphi\right\} Z = 0,$$

daher ist

$$F' = \frac{1}{4\pi\nu\hbar i\left[\frac{E}{c} - nP\right]}\left[g c\sin\varphi + 2(a,p)e\cos\varphi + \frac{a^2 e^2}{2c}(1 + \cos 2\varphi)\right],$$

[1]) e = Nepersche Zahl.

und

$$F(\varphi) = \frac{1}{4\pi\nu\hbar i\left[\frac{E}{c} - np\right]}\left[-gc\cos\varphi + (a,p)e\sin\varphi + \frac{a^2e^2(2\varphi + \sin 2\varphi)}{4c\left[\frac{E}{c} - np\right]}\right]$$

+ eine konstante Matrix.

Nun hat $Z(x,t)$, das die Gleichung (4) befriedigt, die Form

$$Z(x,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\left[Et - px\right]\frac{-gc}{4\pi\nu\hbar i\left[\frac{E}{c} - np\right]}\cos\varphi + \frac{(a,p)e}{2\pi\nu\hbar i\left[\frac{E}{c} - np\right]}\sin\varphi + \frac{a^2e^2(2\varphi + \sin 2\varphi}{16\pi\nu\hbar ic\left[\frac{E}{c} - np\right]}} \cdot Z^0. \quad (7)$$

Z^0 ist eine willkürliche konstante Matrix, die im allgemeinen auch von den Konstanten p_1, p_2, p_3, E abhängen kann. (Z^0 stellt sich deshalb ein, weil im Ausdruck von $F(\varphi)$ eine willkürliche konstante Matrix enthalten ist.)

Die im Exponenten stehende Matrix g_1 hat folgende Eigenschaft: es ist

$$g_1 = \frac{-gc}{4\pi\nu\hbar i\left[\frac{E}{c} - np\right]} = \frac{e(1 + \alpha n)(\alpha, a)}{2c\left[\frac{E}{c} - np\right]},$$

$$g_1^2 = \frac{e^2}{4c^2\left[\frac{E}{c} - np\right]^2}(1 + \alpha n)(\alpha, a)(1 + \alpha n)(\alpha, a)$$

$$= \frac{e^2}{4c^2\left[\frac{E}{c} - np\right]^2}(1 + \alpha n)(1 - \alpha n)(\alpha, a)^2 = 0,$$

da $$(1 + \alpha n)(1 - \alpha n) = 1 - (\alpha, n)^2 = 1 - 1 = 0.$$

Entwickelt man den für $Z(x;t)$ erhaltenen Ausdruck in eine Reihe nach den Potenzen von g_1 und berücksichtigt dabei, daß alle diese Potenzen, von der ersten abgesehen, gleich Null sind, so kann man $Z(x;t)$ in der folgenden Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} Z(x,t) &= (1 + g_1\cos\varphi)\, e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px] - \frac{i}{\hbar}S}, \\ \text{wo} \quad S &= \frac{ape}{2\pi\nu\left[\frac{E}{c} - np\right]}\sin\varphi + \frac{a^2e^2}{16\pi\nu c\left[\frac{E}{c} - np\right]}(2\varphi + \sin 2\varphi). \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

ist.

Wendet man den Operator (2) auf die Funktion $Z(x;t)$ an, so erhält man ψ_p, das bereits die Diracsche Gleichung (1) befriedigen wird:

$$\psi_p = \left\{\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A\right) - \varrho_3 m c\right\} Z(x,t)$$

$$= \left\{\frac{(1-\alpha n)\,g}{2\left[\frac{E}{c} - n p\right]}\sin\varphi + \frac{(1-\alpha n)\,a\,p\,e}{c\left[\frac{E}{c} - n p\right]}\cos\varphi + \frac{(1-\alpha n)\,a^2 e^2}{2c^2\left[\frac{E}{c} - n p\right]}\cos^2\varphi\right.$$

$$\left. - \frac{e}{c}(\alpha, a)\cos\varphi + \frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c\right\} Z(x,t).$$

Der letzte Ausdruck wird vereinfacht, wenn man Z in der Form (8) annimmt und die folgenden Beziehungen beachtet:

$$(1-\alpha n)\,g = 0, \quad (1-\alpha n)\,g_1 = 0.$$

$$-\frac{e}{c}(\alpha, a)\cos\varphi\, g_1\cos\varphi = -\frac{e^2(\alpha,a)(1-\alpha n)(\alpha,a)}{2c^2\left[\frac{E}{c} - n p\right]}\cos^2\varphi = -\frac{(1-\alpha n)\,a^2 e^2}{2c^2\left[\frac{E}{c} - n p\right]}\cos^2\varphi.$$

Nach erfolgter Durchrechnung erhalten wir

$$\psi_p = \left\{\frac{e}{c\left[\frac{E}{c} - n p\right]}\left[(1 - \alpha n)\,a p - (\alpha, a)\left(\frac{E}{c} - n p\right)\right.\right.$$

$$\left.\left. + \tfrac{1}{2}\left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c\right)(1 + \alpha n)(\alpha, a)\right]\cos\varphi + \frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c\right\} e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px] - \frac{i}{\hbar}S}\cdot Z.$$

Wir können den Faktor $\left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c\right)$ nach einigen Modifikationen von rechts nach links übertragen, indem wir die folgenden Gleichungen berücksichtigen:

$$(\alpha, p)(\alpha, \alpha) = a, p) + i(\sigma, [p, a]),$$
$$(\alpha, p)(\alpha, a) = -(\alpha, a)(\alpha, n),$$
$$(\alpha, p)(\alpha, a) = -(\alpha, a)(\alpha, p) + 2(a, p),$$
$$(\alpha, a)(\alpha, n)(\alpha, p) = i\varrho_1(p_1[a, n]) + (\alpha, [p, [a, n]])$$
$$(\alpha, p)(\alpha, a)(\alpha, n) = (\alpha, a)(\alpha, n)(\alpha, p) - 2(\alpha, [p, [a, n]])$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c\right)(\alpha, a)(\alpha n) = \tfrac{1}{2}(\alpha, a)(\alpha, n)\left(\frac{E}{c} - \alpha p - \varrho_3 m c\right) - (\alpha, [p, [a, n]]),$$

$$(\alpha, a)(n, p) - (\alpha n)(a, p) = (\alpha, [p, [a, n]]).$$

Man wird dabei für die als Faktor bei cos φ stehenden eckigen Klammern den folgenden Ausdruck bekommen:

$$\frac{e}{c\left[\frac{E}{c}-np\right]}\Big[(\alpha,a)(n,p)-(\alpha,n)(a,p)+ap-(\alpha,a)\frac{E}{c}$$

$$+\frac{(\alpha,a)}{2}\Big(\frac{E}{c}-\alpha p-\varrho_3 mc\Big)-ap-\frac{(\alpha,a)(\alpha n)}{2}\Big(\frac{E}{c}-\alpha p-\varrho_3 mc\Big)$$

$$-\big(\alpha,[p,[a,n]]\big)\Big]=\frac{-e(\alpha,a)(1+\alpha n)}{2c\left[\frac{E}{c}-np\right]}\Big(\frac{E}{c}-\alpha p-\varrho_3 mc\Big).$$

Wir setzen

$$\frac{e(\alpha,a)(1+\alpha n)}{2c\left[\frac{E}{c}-np\right]}=g_1^+. \tag{9}$$

Diese Matrix g_1^+ hat die folgende Eigenschaft: $(g_1^+)^2=0$. Man kann daher schließlich $\psi_p(x;t)$ in den folgenden zwei Formeln schreiben:

$$\psi_p=(1-g_1^*\cos\varphi)\,e^{-\frac{i}{\hbar}S}\Big(\frac{E}{c}-\alpha p-\varrho_3 mc\Big)e^{-\frac{i}{\hbar}[Et-px]}\psi^0$$

$$=(1-g_1^+\cos\varphi)\,e^{-\frac{i}{\hbar}S}\psi^{0\prime}. \tag{10}$$

wo
$$\left.\begin{aligned}\psi_p&=e^{\gamma}\psi^{0\prime}\\ \gamma&=-g_1^+\cos\varphi-\frac{i}{\hbar}S\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

und

$$\psi^{0\prime}=\Big(\frac{E}{c}-\alpha p-\varrho_3 mc\Big)\psi^0 e^{-\frac{i}{\hbar}[Et-px]}. \tag{12}$$

ist.

Setzen wir in den vorangegangenen Ausführungen überall $a_k=0$, wozu wir berechtigt sind, da wir keine Division durch a_k auszuführen hatten, so erhalten wir $\gamma=0$; $\psi^{0\prime}$ ist also die Lösung der Gleichung (1) für den Fall, daß kein Feld vorhanden ist. Da gewöhnlich ψ als aus einer einzigen Spalte bestehend angenommen wird, so kann man, wie wir es in den letzten Formeln bereits getan haben, auch Z^0 durch ψ^0 ersetzen, das dann aus einer einzigen Spalte (z. B. der ersten) bestehen möge. Wie zu verlangen, hängt das gefundene Integral (7) von einem willkürlichen reellen Vektor p ab, der die Bedeutung des Vektors des Bewegungsmoments des vom Felde noch unbeeinflußten Elektrons hat. Wir betrachten im Raume p einen Punkt p_0 mit einer kleinen Umgebung Δp_0, wobei p_0 ein innerer Punkt von Δp_0

sein möge; man kann dann ψ_p in gewohnter Weise so normieren, daß die folgende Beziehung erfüllt wird:

$$\lim_{|\Delta p_0 \to 0|} \frac{1}{|\Delta p_0|} \int \left[\int_{\Delta p_0} \psi_p^+ \, \mathrm{d}p \int_{\Delta p_0} \psi_p \, \mathrm{d}_p \right] \mathrm{d}x = 1, \tag{13}$$

$|\Delta p_0|$ bedeutet dabei den Rauminhalt von Δp_0, x durchläuft den ganzen Raum, ψ_p^+ ist die transportierte der zu ψ_p konjugierten Matrix,

$$\mathrm{d}x = \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}x_2 \, \mathrm{d}x_3, \quad \mathrm{d}p = \mathrm{d}p_1 \, \mathrm{d}p_2 \, \mathrm{d}p_3;$$

jedes Integralzeichen muß man sich hier durch ein dreifaches ersetzt denken.

Die Formel (11) zeigt, daß ψ_p ein Produkt zweier periodischer Funktionen mit verschiedenen Perioden $1/\nu$ und $1/V$ ist, worin V die mit E durch die Beziehung $E + \dfrac{a^2 e^2}{4c\left[\dfrac{E}{c} - np\right]} = hV$ verbundene Frequenz ist. Ist das Verhältnis ν/V rational, so ist auch dies Produkt eine gewisse periodische Funktion; im Kontinuum der E-Werte bilden die Fälle der letzteren Art eine überall dichte abzählbare Menge.

2. *Superposition elektromagnetischer Wellen mit verschiedenen Frequenzen und Anfangsphasen.*

Wir gehen nun zur Untersuchung des Falles über, in dem das skalare Potential A_0 gleich Null ist, während das Vektorpotential die Gestalt

$$A = a \sum_{j=1}^{\infty} b^j \cos 2\pi \nu^j \left[t - \frac{nx}{c} + \alpha^j \right] = \sum_{j=1}^{\infty} a^j \cos \varphi^j \tag{14}$$

hat. Hier sind a und n zueinander senkrechte Einheitsvektoren.

$$\varphi^j = 2\pi \nu^j \left[t - \frac{nx}{c} + \alpha^j \right], \quad a^j = a b^j,$$

ν^j, α^j, b^j bedeuten willkürlich reelle Zahlen, wobei die Reihe $\sum_{j=1}^{\infty} |b^j|$ konvergiert. Später werden wir sehen, daß die abzählbare Menge der Frequenzen ν^j ebenfalls nicht ganz willkürlich sein kann, vielmehr muß sie gewissen allgemeinen Bedingungen unterworfen werden, die für die Konvergenz der weiterhin entstehenden unendlichen Reihen ebenso notwendig ist, wie schon jetzt die absolute Konvergenz von $\sum_{j=1}^{\infty} a^j$.

Für die betrachteten Potentiale (14) kann die Gleichung (4) in der Form

$$\left\{\left(\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)^2-\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_k}+\frac{e}{c}\sum_{j=1}^{\infty}a_k^j\cos\varphi^j\right)^2\right.$$
$$\left.-m^2c^2-\frac{\hbar e}{c}(\sigma,\vec{H})+i\varrho_1\frac{\hbar e}{c}(\sigma,\vec{E})\right\}Z=0 \qquad (15)$$

geschrieben werden.

(Man hat hier nach $\varkappa$ von 1 bis 3 zu summieren.) $\vec{H}$ ist das magnetische und $\vec{E}$ das elektromagnetische Feld, die den Potentialen (14) zugeordnet sind.

Wir führen die folgenden Bezeichnungen ein:

$$g_1^j=\frac{e}{2c\left[\frac{E}{c}-np\right]}(1+\alpha n)(\alpha,a^j),$$

$$\gamma^j=g_1^j\cos\varphi^j+\frac{(a^j,p)e}{2\pi\nu^j\hbar i\left[\frac{E}{c}-np\right]}\sin\varphi^j+\frac{a^2e^2(2\varphi^j+\sin 2\varphi^j)}{16\pi\nu^j\hbar ic\left[\frac{E}{c}-np\right]}$$
$$-\frac{2\pi\nu^j\hbar ie}{c^2}(1+\alpha n)(\alpha,a^j)=g^j. \qquad (16)$$

Es sei bemerkt, daß die Matrizen g_1^j bis auf einen konstanten Faktor b^j einander gleich sind; sie kommutieren also untereinander und haben nach dem Vorigen die Eigenschaft $g_1^j g_1^{j'}=0$, die sowohl für $j\neq j'$ wie $j=j'$ gilt. Wir dürfen daher rechts mit den Matrizen g_1^j wie mit gewöhnlichen Zahlen rechnen.

Ändert man das Vorzeichen der linken Seite der Gleichung (15) und bemerkt, daß

$$\frac{\hbar e}{c}(\sigma,\vec{H})-i\varrho_1\frac{\hbar e}{c}(\sigma,\vec{E})=\sum_{j=1}^{\infty}g^j\sin\varphi^j$$

gilt, so kann man die gegebene Gleichung in der Gestalt

$$\left\{\frac{\hbar^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}-2i\hbar\frac{e}{c}a_k^j\cos\varphi^j\frac{\partial}{\partial x_k}\right.$$
$$\left.+\frac{e^2}{c^2}a_k^ja_k^{j'}\cos\varphi^j\varphi^{j'}+m^2c^2+g^j\sin\varphi^j\right\}Z-0 \qquad (17)$$

schreiben (hier ist nach k von 1 bis 3, nach j und j' von 1 bis ∞ zu summieren; j und j' verändern sich unabhängig voneinander). Wir werden weiterhin das Summenzeichen überall unterdrücken und nur das gemeinsame Glied jeweilig mit Indizes ausschreiben, wobei wir stets angeben werden, wie die Indizes geändert werden.

Wir nehmen zuerst

$$Z = e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px] + \sum_{j=1}^{\infty} \gamma^j} \cdot Z^0 \qquad (17^*)^1)$$

an, setzen dies in die Gleichung (17) ein und führen dann die dort angezeigten Operationen aus; man kann dabei die Exponentenfunktion in der gewöhnlichen Weise differenzieren, da der Exponent hier mit seiner Ableitung kommutiert. Auf der linken Seite bleiben danach nur die folgenden Glieder übrig

$$\frac{e^2}{c^2}\left[\sum_{j,j''}(a^j, a^{j''})\cos\varphi^j\cos\varphi^{j''}\right]Z = \sum_{j,j''} q^{j,j''}\cdot Z = q. \qquad (17^{**})$$

j und j'' durchlaufen unabhängig voneinander die Werte von 1 bis ∞; es soll nur $j'' \neq j$ sein. (Die übrigen Glieder verschwinden gemäß der Beziehung $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$.)

Damit auch die in (17**) ausgeschriebenen Glieder verschwinden, setzen wir weiterhin:

$$Z = e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px] + \gamma^j + \gamma^{jj''}} \cdot Z^0. \qquad (18)$$

(Im Exponenten muß man nach j, j'', von 1 bis ∞ summieren $j \neq j''$). Für das Paar jj'', in dem das $\nu^j \neq \nu^{j''}$ ist, nehmen wir dabei an

$$\gamma^{jj''} = \mu^{jj''}\cos\varphi^j\sin\varphi^{j''} + \lambda^{jj''}\sin\varphi^j\cos\varphi^{j''}, \qquad (17^{***})$$

worin $\mu^{jj''}$ und $\lambda^{jj''}$ von x und t unabhängig sein sollen. Einsetzen von (18) in (17) gibt außer $q^{jj''}$ auch die Faktoren von Z:

$$\left.\begin{aligned} &2\left\{-\mu^{jj''}\frac{2\pi\nu^{j''}\hbar i}{c}\left[\frac{E}{c} - np\right] - \lambda^{jj''}\frac{2\pi\nu^j\hbar i}{c}\left[\frac{E}{c} - np\right]\right\}\cos\varphi^j\cos\varphi^{j''},\\ &2\left\{\mu^{jj''}\frac{2\pi\nu^j\hbar i}{c}\left[\frac{E}{c} - np\right] + \lambda^{jj''}\frac{2\pi\nu^{j''}\hbar i}{c}\left[\frac{E}{c} - np\right]\right\}\sin\varphi^j\sin\varphi^{j''}. \end{aligned}\right\} \qquad (18^*)$$

Die übrigen Glieder verschwinden auf Grund der Beziehung $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$. Wählen wir die Konstanten $\mu^{jj''}$ und $\lambda^{jj''}$ auf folgende Weise:

$$\left.\begin{aligned} &\lambda^{jj''} = -\frac{\nu^j}{\nu^{j''}}\mu^{jj''},\quad \frac{4\pi\hbar i}{c}\left[\frac{E}{c} - np\right](\mu^{jj''}\nu^{j''} + e^{jj''}\nu^j) = \frac{e^2}{c^2}(a^j, a^{j''}),\\ &\mu^{jj''} = \frac{e^2}{4\pi\hbar i c\left[\frac{E}{c} - np\right]}\cdot\frac{(a^j, a^{j''})\,\nu^{j''}}{[(\nu^{j''})^2 - (\nu^j)^2]} \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

[1]) Wir setzen hier die absolute und gleichmäßige Konvergenz der Reihe $\Sigma\gamma^j$ voraus, was der Gesamtheit der Frequenzen gewisse Beschränkungen auferlegt; die verlangte Konvergenz wird aber auf Grund der Bedingungen, denen später ohnehin jene Gesamtheit von Frequenzen unterworfen werden soll, von selbst erfüllt sein.

und unterwerfen die Gesamtheit der Frequenzen ν^j solchen Beschränkungen, daß die Reihe

$$\sum_{j,\,j''=1}^{\infty} \left| \frac{b^j b^{j''} \nu^{j''}}{(\nu^{j''})^2 - (\nu^j)^2} \right|,$$

konvergiert, so erhalten wir nun nach Einsetzen von (18) in (17) auf der linken Seite einfach Null. Das zweite Glied in (18*) verschwindet nämlich infolge der besonderen Wahl von $l^{jj''}$, das erste Glied ebenso infolge der Wahl von $\mu^{jj''}$, hier gleich der Zahl $q^{jj''} = \frac{e^2}{c^2}(a^j, a^{jj''})$ mit umgekehrten Vorzeichen. Die betrachteten Reihen konvergierten absolut und gleichmäßig.

Ist aber $\nu^{j''} = \nu^j$, so lautet das zugeordnete Glied in (17**)

$$\frac{e^2}{c^2}(a^j a^{j''}) \cos 2\pi\nu^j \left[t - \frac{n x}{c} + \alpha^j\right] \cos 2\pi\nu^j \left[t - \frac{n x}{c} + \alpha^{j''}\right]$$

$$= \frac{e^2}{2c^2}(a^j a^{j''}) \cos(\varphi^j + \varphi^{j''}) + \frac{e^2}{2c^2}(a^j, a^{j''}) \cos(\alpha^j - \alpha^{j''}).$$

Man kann in diesem Falle, wie leicht einzusehen ist

$$\gamma^{jj''} = \frac{(a^j, a^{j''})\, e^2}{16\nu^j \hbar i c \left[\frac{E}{c} - n p\right]} [(\varphi^j + \varphi^{j''}) \cos(\alpha^j - \alpha^{j''}) + \sin(\varphi^j + \varphi^{j''})] \quad (20)$$

ansetzen.

Setzen wir in der letzten Formel $j'' = j$, so erhalten wir in dem Ausdruck von γ^j das letzte Glied

$$\frac{(a^j)^2 e^2}{16\pi\nu^j \hbar i c \left[\frac{E}{c} - n p\right]} [2\varphi^j + \sin 2\varphi^j];$$

somit kann dieses als γ^{jj} angesehen werden.

ψ_p, das die Gleichung (1) unter den gegebenen Potentialbedingungen (14) für das äußere Feld befriedigt, wird nun die folgende Gestalt haben:

$$\psi_p = \left\{\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha_x - i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}\sum_{j=1}^{\infty} a^j \cos\varphi^j\right)\right.$$

$$\left. - \varrho_3 m c\right\} e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px] + \sum_{j=1}^{\infty} B^j \cos\varphi^j + \sum_{j=1}^{\infty} C^j \sin\varphi^j + \sum_{jj'} \gamma^{jj'}} \cdot \psi^0. \quad (21)$$

Hierin ist

$$\gamma^{jj'} = \mu^{jj'} \cos\varphi^j \sin\varphi^{j'} + l^{jj'} \sin\varphi^j \cos\varphi^{j''},$$

wenn $j' \neq j$ und $\varphi^j - \varphi^{j'} \neq$ const., und

$$\gamma^{jj'} = R^{jj'}(\varphi^j + \varphi^{j'}) + K^{jj'} \sin(\varphi^j + \varphi^{j'}),$$

wenn $j = j'$ oder $\varphi^j - \varphi^{j'} = \text{const.}$, d. h. $\nu^{j'} = \nu^j$ ist; j und j' verändern sich unabhängig voneinander von 1 bis $+\infty$, ferner ist

$$\left.\begin{aligned} B^j = g_1^j,\ C^j = \frac{(a^j, p)\, e}{2\pi \nu^j \hbar i \left[\frac{E}{c} - np\right]},\quad K^{jj'} = \frac{e^2 (a^j, a^{j'})}{16\pi \nu^j \hbar i c \left[\frac{E}{c} - np\right]}. \\ R^{jj'} = K^{jj'} \cos(\alpha^j - \alpha^{j'}). \end{aligned}\right\} \quad (21^*)$$

Benutzen wir die eingangs erwähnten Eigenschaften der Matrizen, so können wir den Ausdruck (21) auch in der Form

$$\psi_p = \left\{\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \left(\alpha_s - i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}\sum_{j=0}^{\infty} a^j \cos\varphi^j\right)\right. \\ \left. - \varrho_3 m c\right\}\left(1 + \sum_{j=1}^{\infty} g_1^j \cos\varphi^j\right) e^{-\frac{i}{\hbar}[Et - px] + \sum_{j=1}^{\infty} C^j \sin\varphi + \sum_{j,j'} \gamma^{jj'}} \cdot \psi^0 \quad (22)$$

schreiben. Durch Superposition solcher Lösungen mit verschiedenen Werten von p erhalten wir für die Lösungen der Diracschen Gleichung unter den gegebenen besonderen Bedingungen einen noch allgemeineren expliziten Ausdruck

$$\psi = \int c(p)\, \psi_p \, \mathrm{d}p. \quad (23)$$

Das Integral ist hier wieder als ein dreifaches aufzufassen. $c(p)$ bedeutet eine beliebige Matrix, die nur der Bedingung zu unterwerfen ist, daß das Integral (23) existiert, wenn der Integrationsbereich unendlich ist.)

Die Fortsetzung der obigen Ausführungen und einige Anwendungen hoffen wir in einem weiteren Aufsatz geben zu können.

Den 1. Dezember 1934.

Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. I.

Von **Karl Vogtherr.**

(Eingegangen am 6. Februar 1935.)

Es ist bekannt, daß die Relativitätstheorie eine neue Auffassung von Zeit in die Physik eingeführt hat, welche angeblich auf physikalische Tatsachen sich stützend auch philosophische Bedeutung beansprucht. Dieser neue Zeitbegriff habe — so wird behauptet — seine Überlegenheit über die bisherige absolute Zeitauffassung bereits bewiesen und sei „zu einem festen Bestandteil des physikalischen Weltbildes geworden"[1]). Da diese Meinung weit verbreitet ist, jedoch von namhaften Physikern und Philosophen auch bestritten wird, so sei im folgenden versucht, den Begriff der Gleichzeitigkeit und die wichtigsten Behauptungen der Relativitätstheorie einer kritischen Untersuchung zu unterziehen, um womöglich Klarheit in dieser wichtigen Streitfrage zu gewinnen.

1. Die Realität der Gleichzeitigkeit.

Die Frage, die uns zunächst beschäftigen soll, lautet: Kann die Gleichzeitigkeit an verschiedenen Orten *prinzipiell* (d. h. abgesehen von der technischen Brauchbarkeit und praktischen Genauigkeit der Methode) ermittelt werden?

Man hat bei der Untersuchung dieses Problems stets nur Licht- (oder elektrische) Signale oder den Transport von Uhren in Betracht gezogen und ist dabei den bekannten Schwierigkeiten begegnet. Da es sich jedoch hier um die Frage der *prinzipiellen* Ermittlung der Gleichzeitigkeit (Glz.) handelt, braucht man sich keineswegs auf diese Methoden zu beschränken, vielmehr erfordert eine eingehende Untersuchung eine Betrachtung, welche *alle* Möglichkeiten in Erwägung zieht. Mag es sich mit der Lichtgeschwindigkeit verhalten, wie es will, Lichtsignale sind nicht die einzige Methode, Glz. zu ermitteln, wenn es nicht auf Meßgenauigkeit und praktische Durchführbarkeit, sondern allein auf die theoretische Möglichkeit ankommt.

---

[1]) Siehe M. Planck, Naturwissensch. **14**, 257, 1926. Ebenso sagt W. Heisenberg in seinem kürzlich auf der Naturforscherversammlung in Hannover gehaltenen Vortrag: „Die Relativitätstheorie ist . . . zu einer selbstverständlichen Grundlage aller modernen Physik geworden und gilt ebenso, wie etwa die klassische Mechanik oder die Wärmelehre als festes, für immer gesichertes Gut der exakten Naturwissenschaft" (siehe Naturwissensch. **22**, 669, 1934). Dem entspricht auch, daß in Gesamtdarstellungen der Physik und des physikalischen Weltbildes die Relativitätstheorie meist ausführlich erörtert wird. So z. B. in dem kürzlich in deutscher Übersetzung erschienenen Buch von J. Jeans, Die neuen Grundlagen der Naturerkenntnis. Stuttgart 1934. S. 108 f.

Wir denken uns folgende Vorrichtung: es seien zwei gleich lange feste (z. B. metallene) Stäbe von gleichem Material AM und MB in gerader Linie horizontal aneinander gelegt, so daß die Enden M sich berühren, M also in der Mitte der geraden Strecke AB liegt[1]). Es sollen ferner die Stäbe in einem Inertialsystem ruhen und nur auf der durch AB gehenden geraden Linie bewegt werden können, auch sollen die Temperatur und sonstigen Umweltverhältnisse, wie Schwerkraft, Lagerung usw. auf beiden Seiten gleich sein. Ferner sei ein Keil derart angebracht, daß er senkrecht zu AB stehend mit seiner Spitze M berührt und nur in senkrechter Führung bewegt werden kann. Wird nun dieser Keil zwischen die in M zusammenfallenden Enden der Stäbe getrieben, so werden diese seitwärts bewegt und zwar beginnt die Bewegung an den Enden in A und B *gleichzeitig*.

Man kann anstatt dessen auch zwei gleich lange, gleich beschaffene Stäbe bei M durch einen kurzen Faden verbinden und bei A und B durch Spiralfedern in Spannung halten (die Stäbe können auf Rollen gelagert oder an Fäden aufgehängt sein). Wird dann das verbindende Fadenstück an seiner Mitte durchtrennt, so beginnt die Bewegung an den Enden bei A und B gleichzeitig. Es genügt anstatt dessen auch ein einziger von A nach B geführter Faden oder Draht, der an den Enden in Spannung gehalten und an seiner Mitte durchtrennt wird. Oder man führe das mittlere Fadenstück über zwei bei M dicht nebeneinander befindliche Rollen senkrecht nach aufwärts oder abwärts, die Enden bei A und B seien wieder durch gleiche Kräfte in Spannung gehalten. Wird dann an dem Fadenende bei M nach aufwärts bzw. abwärts gezogen, so beginnt die Bewegung an den Enden bei A und B gleichzeitig.

Man kann auch einen einzigen senkrecht zur Schwerkraftrichtung gelagerten Stab verwenden, der an seiner Mitte in Drehung versetzt wird. Dann beginnt die Bewegung an den Endpunkten des Stabes gleichzeitig.

Oder: Man verschiebe einen horizontal (oder gravitationsfrei) gelagerten Stab im Mittelpunkt M ohne Drehung senkrecht zur Stabrichtung. Der Beginn der Bewegung an den Enden in A und B ist dann ebenfalls gleichzeitig.

Oder: Man versetze eine horizontal, d. h. symmetrisch zur Schwerkraft (oder gravitationsfrei) gelagerte, in einem Inertialsystem zunächst ruhende

---

[1]) Über die Realität und Meßbarkeit gleicher Raumstrecken (und Zeitstrecken) siehe K. Vogtherr, Das Problem der Gleichzeitigkeit. München, E. Reinhardt, 1933. S. 84 f.

feste Scheibe vom Zentrum derselben aus in Drehung. Der Beginn der Bewegung ist dann an allen Punkten der Peripherie gleichzeitig.

Ferner erreicht die Schallfortpflanzung im homogenen, in sich unbewegten Medium — sei es Luft, Wasser oder fester Körper — alle gleich weit von der Schallquelle abstehenden Punkte $A, B, \ldots$ gleichzeitig. Wählt man dabei die Punkte A, B so, daß der in ihnen reflektierte Schall gleichzeitig nach M zurückkehrt, so erübrigt es sich, die Gleichheit der Strecken MA, MB vorher auszumessen.

Auch in den andern angeführten Fällen lassen sich Vorrichtungen denken, welche die Bewegung bzw. Fortpflanzung an den Ausgangspunkt M zurückleiten. Wählt man nun die Punkte A und B so, daß die Bewegung bzw. Fortpflanzung nach M gleichzeitig zurückkehrt, was sich direkt beobachten läßt, so müssen die Wege, da Gleichheit aller Umstände vorliegt, nach dem Kausalprinzip gleich lang sein, da andernfalls nicht gleiche Geschwindigkeiten unter gleichen Umständen bestehen könnten. Es läßt sich also in A und B Glz. ermitteln, auch ohne daß die Gleichheit der Strecken zuvor ausgemessen werden muß. Man kann z. B. einen Draht von M nach A, von hier über M nach B und von B wieder nach M zurückführen und die Enden bei M durch ein kurzes Stück einer Spiralfeder oder durch gleiche Gewichte in Spannung halten. Durchtrennt man nun den Draht bei M und hat man A und B so gewählt, daß die Bewegung an den andern durch die Spiralfeder verbundenen Enden bei M gleichzeitig beginnt, so beginnt sie auch bei A und B gleichzeitig. Unsere Glz.-Bestimmung setzt also die Meßbarkeit der Streckengleichheit nicht unbedingt voraus, sondern kann umgekehrt (theoretisch) dazu dienen, diese zu ermitteln. Dabei ergibt sich, daß die so ermittelte Streckenkongruenz mit der auf statisch-mechanischem Wege (z. B. durch den Waagebalken) ermittelten erfahrungsgemäß übereinstimmt und ebenso mit dem der euklidischen Geometrie entsprechenden starren Körper.

Es lassen sich unschwer noch weitere Methoden der theoretischen Glz.-Ermittlung ausdenken. Gleiche Geschosse z. B., welche von zwei unter gleichem Horizontalwinkel gerichteten gleichen Geschützen mit gleichen Ladungen gleichzeitig abgefeuert werden, erreichen gleich weit abliegende Punkte gleichzeitig, wenn auf beiden Bahnen die Umweltverhältnisse die gleichen sind.

Oder: Es seien zwei gerade gleich lange Rinnen in einem Gravitationsfeld derart angebracht, daß sie die Seiten eines gleichschenkligen Dreiecks bilden, dessen Mittellinie mit der Gravitationsrichtung zusammenfällt.

Läßt man nun von der Spitze dieses Dreiecks gleiche Kugeln längs der Rinnen herabfallen, indem man sie gleichzeitig losläßt, so erreichen die Kugeln die Basislinie gleichzeitig. In allen angeführten Fällen können die Beobachtungsfehler durch eine beliebig oft vorgenommene Wiederholung des Versuchs ausgeglichen werden.

Dieses Ergebnis läßt sich verallgemeinert folgendermaßen aussprechen: Gleiche Vorgänge, welche vom gleichen Ausgangspunkt gleichzeitig ausgehen und unter gleichen Bedingungen (Umweltverhältnissen) nach entgegengesetzten bzw. verschiedenen Richtungen verlaufen, erreichen gleich weit vom Ausgangspunkt liegende Punkte gleichzeitig. Oder:

Symmetrische Vorgänge verlaufen auch hinsichtlich der zeitlichen Beziehungen symmetrisch.

Daß die besprochenen Vorgänge in der Tat auf Glz. führen, ergibt sich unmittelbar aus der Anschauung der Sache und läßt sich unter der Voraussetzung des *Kausalprinzips* (dessen Gültigkeit ja für Vorgänge außerhalb des atomaren und subatomaren Bereiches von niemand bestritten wird) auch beweisen[1]). Angenommen nämlich, das eine Geschoß oder die eine der fallenden Kugeln erreichte einen gleich weit abliegenden Punkt früher als das andere Geschoß bzw. die andere Kugel, so wären die Durchschnittssgeschwindigkeiten zwischen Ausgangs- und Endpunkt ungleich. Dies erfordert aber notwendig ungleiche Momentangeschwindigkeiten $\mathrm{d}s/\mathrm{d}t$ an symmetrischen, gleich weit vom Ausgangspunkt abstehenden Punkten der Bahn; denn sind die Momentangeschwindigkeiten an allen gleich weit abstehenden Punkten gleich, dann auch die Durchschnittsgeschwindigkeiten. Ungleiche Momentangeschwindigkeiten von Körpern vermögen aber unter sonst gleichen Umständen ungleiche Wirkungen (z. B. beim Zusammenstoß ungleiche Wärmeentwicklung und Deformation) hervorrufen. Demnach würden also, wenn die besprochenen Vorgänge nicht auf Glz. führten, unter gleichen Umständen (bei der gleichen ursächlichen Konstellation) ungleiche Wirkungen stattfinden können, anders ausgedrückt: aus symmetrisch angeordneten Bedingungen könnte un-

[1]) Das *Kausalprinzip* mag sich auf Erkenntnis a priori gründen oder auf bisher stets bestätigte Erfahrung, auf jeden Fall ist es das Grundgesetz, ohne welches Naturwissenschaft nicht möglich wäre. Auch die „statistische Gesetzmäßigkeit" kann nur darum Gesetzmäßigkeit sein, weil alle Einzelvorgänge determiniert sind. „Das Kausalgesetz gibt uns die einzige Möglichkeit, überhaupt etwas nicht (direkt) Beobachtetes zu wissen" (A. Riehl), was auch hinsichtlich der Glz. im folgenden seine Bestätigung finden wird.

symmetrisches Geschehen folgen, was nach dem Kausalprinzip bzw. Symmetrieprinzip unmöglich ist. Oder es würden ungleiche Mengen kinetischer Energie bei der Umwandlung an gleich weit von M entfernten Stellen sich in gleiche Mengen anderer Energieformen verwandeln und gleiche Wirkungen erzielen, was ebenfalls unmöglich ist. Daß die Momentangeschwindigkeiten Wirkungen von sie erzeugenden Ursachen sind und andrerseits selbst Ursachen von Wirkungen, daß sie also zu den Gliedern der Kausalkette gehören, ist klar und *wird auch vom Nahwirkungsprinzip zwingend gefordert.* Denn die Übertragung der Wirkung von einem Ort zum andern wird durch die Bewegung der Körper und deren Geschwindigkeit (durch die kinetische Energie) vermittelt. Wäre dem nicht so, so würde z. B. die zerstörende Wirkung eines (massiven) Geschosses eine mit Zeitaufwand übertragene Fernwirkung der Explosion im Geschützrohr sein und unabhängig von dem unmittelbar vorhergehenden Zustand, was offenbar absurd ist. Gehören die Momentangeschwindigkeiten aber zu den Gliedern der Kausalkette, so können aus gleicher ursächlicher Konstellation keine ungleichen Momentangeschwindigkeiten hervorgehen und also auch keine Ungleichzeitigkeit an gleich weit entfernten Punkten.

Ebenso ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Stoßes oder Zuges oder des Schalles allein von der Beschaffenheit des Materials abhängig, in welchem sich der Stoß, Zug oder Schall fortpflanzt, und also bei gleichem Material nach allen Richtungen die gleiche, bei ungleichem Material von Substanz zu Substanz verschieden, entsprechend der bekannten, zuerst von Newton aufgestellten Formel $c = \sqrt{E/d}$ (E = Elastizitätsmodul, d = Dichte). Ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeiten an symmetrischen Punkten und unter gleichen Umständen würden kausal nicht bedingt sein und — ebenso wie ungleiche Translationsgeschwindigkeiten von gleichen Körpern unter gleichen Umständen — Vorgänge darstellen, *die keiner Gesetzmäßigkeit unterliegen.*

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß in gewissen Fällen die Glz. durch mechanische Vorgänge prinzipiell (d. h. bei Voraussetzung einer vollkommenen Technik) feststellbar ist. Denn die Feststellung der Gleichheit der Umstände und des Materials ist eine Aufgabe, welche dem Physiker auch sonst bei seinen Experimenten gestellt wird und welche er mit seinen Mitteln zu lösen vermag. Die Wiederholung von Experimenten erfordert fast stets die Feststellung der Gleichheit der Umwelteinflüsse (Temperatur, Druck, Schwerkraft usw.) bzw. eine Korrektur, welche deren Ungleichheit Rechnung trägt. Der Einwand der mangelnden Genauigkeit und praktischen Un-

brauchbarkeit der angegebenen Methoden, vor allem bei Feststellungen über größere Strecken, ist hinfällig, da es sich um rein theoretische Gesichtspunkte handelt und die prinzipielle Feststellbarkeit dadurch nicht berührt wird. Es wäre aber vielleicht zu fragen, ob nicht *verborgene Einflüsse* das Resultat entstellen könnten, ob nicht z. B. die Bewegung des Inertialsystems, in welchem die Vorrichtung sich befindet, einen solchen Einfluß haben könnte, welcher die scheinbare Gleichheit der Bedingungen in Ungleichheit verwandelt. Da ist nun zu sagen, daß ein solcher Einwand die Vorstellung einer Absolutbewegung „im Raume" und der Möglichkeit einer physikalischen Aktivität des leeren absoluten Raumes in sich schließt und mit dem Relativitätsprinzip in Widerspruch steht, wonach die gleichförmige Trägheitsbewegung selbst keinen Einfluß auf irgendwelche physikalische Vorgänge haben kann. Diesen Einwand werden wir also nicht gelten lassen. — Man könnte ferner daran denken, daß die Bewegung gegen ein verborgenes, den Raum erfüllendes Medium, den „elektromagnetischen Äther" bzw. gegen das Feld der elektromagnetischen Vorgänge die Gleichheit der Bedingungen aufheben und bei entsprechender Bewegungsrichtung die Symmetrie stören könnte, und daß es nicht von vornherein feststeht, daß die Bewegung gegen den Äther bzw. ein derartiges Feld ohne Einfluß auf die betrachteten Vorgänge sei. Ein solcher Einwand könnte allerdings *nicht* von einem Vertreter der Relativitätstheorie vorgebracht werden, da nach dieser ein Äther bzw. ein Bewegungszustand des elektromagnetischen Feldes gegen das Inertialsystem, in welchem die Beobachtungen und Experimente angestellt werden, ja nicht vorhanden sein soll. Wer dagegen die Ätherhypothese für zulässig und begründet hält, wird folgendes erwidern: Wenn Bewegung gegen den Äther einen Einfluß auf physikalische Vorgänge hat (seien es optische, elektromagnetische oder mechanische), so ist dies *prinzipiell* durch Versuche feststellbar und es wird sich ein solcher Einfluß früher oder später sehr wahrscheinlich auch praktisch ermitteln lassen. So wäre z. B. die Lorentz-Kontraktion im Sinne der ursprünglichen Lorentzschen Theorie vom ruhenden Äther nicht nur theoretisch, sondern wahrscheinlich auch praktisch feststellbar, was meist übersehen wird. Denn sie würde — wenn sie existiert — sich durch eine Verschiebung der Zenitdistanz des Himmelspols und durch eine Änderung der Schwerkraft bemerkbar machen. Unterliegt die Erdkugel im Ganzen oder wenigstens die durch Kohäsionskräfte zusammengehaltene feste Erdrinde der Lorentz-Kontraktion, so führt dies notwendig zu einer Gestaltänderung der Erde mit Sternzeitperiode, die sich ihrerseits durch Änderung der Zenitdistanz des Pols und vermutlich auch durch Schwankungen der Schwereintensität

von gleicher Periode verraten müßte[1]). Denn es ist unmöglich, daß die Erdkugel oder die feste Erdrinde an der Lorentz-Kontraktion teilnimmt und daß dennoch die Niveauflächen von Flüssigkeitsspiegeln an der Erdoberfläche (Quecksilberhorizont) dabei in ihrer Lage unverändert bleiben. Sollte aber aus irgendwelchen Gründen die Lorentz-Kontraktion der Erdkugel oder der festen Erdrinde nicht stattfinden, obwohl die bewegliche Grundfläche des Michelsonschen Interferometers dieser Kontraktion unterliegt, so müßte sich dies durch einen positiven Ausfall des auf Felsgrund angestellten Michelson-Versuchs verraten, wobei die Drehung des Apparates von der Erdrotation übernommen wird. Also müßte sich auf die eine oder andere Weise — durch Schwerkraftbestimmungen oder Messung des Zenitabstandes des Pols und Nadirbeobachtungen, oder auch durch den Michelson-Versuch mit auf Felsgrund ruhenden Spiegeln — die Lorentz-Kontraktion und die Ätherbewegung gegenüber der Erde verraten. Daß es bisher nicht gelang, auf diese oder ähnliche Weise eine Ätherbewegung einwandfrei nachzuweisen, erklärt sich ausreichend aus der von uns angenommenen völligen oder teilweisen Mitbewegung des Äthers an der Erdoberfläche (vgl. Absatz III in einem späteren Artikel).

Aus alledem folgt, daß die Größe oder zum mindesten die Richtung der Ätherbewegung, wenn sie existiert, *prinzipiell* auch gefunden werden kann, sei es durch Polhöhenverschiebung oder Messung der Schwerkraftschwankungen, wenn eine Lorentz-Kontraktion besteht, sei es nach Michelson- oder Trouton-Noble- oder ähnlichem Verfahren durch einen zur Erdoberfläche einmal ruhenden, einmal bewegten Apparat von idealer Genauigkeit, wenn die Hypothese des mit der Erde ganz oder teilweise mitbewegten Äthers zutrifft. In diesen Fällen würden wir unsere mechanischen Experimente zur Glz.-Ermittlung so anstellen, daß entweder Ätherruhe vorliegt, oder die Ätherbewegung parallel zur Symmetrieachse bzw. -ebene der

[1]) Siehe L. Courvoisier, Astr. Nachr. **213**, **214** u. **226**, sowie Annales Guébhard-Séverine, 8. Jahrg., 1932. Courvoisier glaubt derartige Effekte in der Tat gefunden zu haben und berechnet daraus die Größe und Richtung der Ätherbewegung an der Erdoberfläche; er ermittelt somit auch die Glz. trotz des angenommenen Bestehens einer Lorentz-Kontraktion. Neuerdings hat jedoch R. Tomaschek durch sehr genaue Messungen gezeigt, daß von der Erdrotation abhängige Schwankungen der Schwerkraft nicht vorhanden sind und eine auf diese Weise feststellbare Lorentz-Kontraktion der Erde in der Tat nicht existiert (Astr. Nachr. **244**, 257 und Ann. d. Phys. **15**, 787, 1932). Wir dürfen daher die Lorentz-Kontraktion als unwahrscheinliche Hypothese im folgenden ablehnen, zumal sie nicht alle negativ ausgefallenen Versuche ohne weitere Hilfsannahmen zu erklären vermag.

Versuchsanordnung verläuft, also beide Seiten in gleicher Weise beeinflußt. Man kann demnach sagen: Ist ein Äther (oder ein zunächst verborgener Bewegungszustand des elektromagnetischen Feldes) nicht vorhanden, so liegt in unseren Experimenten Gleichheit der Umstände vor, ist er vorhanden, so ist die Gleichheit der Umstände vorläufig hypothetisch, prinzipiell aber feststellbar. *In beiden Fällen kann also Glz. auf die angegebene Weise prinzipiell ermittelt werden*[1]). Die Ätherbewegung wird sich nur dann praktisch nicht ermitteln lassen, wenn sie sehr klein ist im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit, dann ist aber auch der bei der Glz.-Ermittlung eventuell gemachte Fehler entsprechend klein. Es handelt sich also hier nicht um eine prinzipielle, sondern allenfalls um eine praktische Unmöglichkeit, welch letztere aber hier außer Betracht bleiben kann[2]).

Die wie oben ermittelte Glz. ist somit vorläufig hypothetisch und gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Ätherbewegung, wenn eine solche vorliegt, keinen Einfluß auf mechanische Vorgänge hat. Die Feststellung des Äthersystems und seines Bewegungszustandes würde eine genauere Ermittlung der Glz. zulassen, zumal dann ja auch Licht- oder elektrische Signale zur Verwendung kommen könnten. Für einen Anhänger der Relativitätstheorie kommt aber, wie gesagt, diese Komplikation überhaupt nicht in Betracht, ebensowenig wie der zuvor angeführte Einwand. *Gerade für ihn können in den betrachteten Beispielen keine unsymmetrischen Einflüsse vorliegen, weil nach den in der Relativitätstheorie gemachten Annahmen nichts da ist, dem man einen solchen Einfluß zuschreiben könnte.* Er muß also auch zugeben, daß auf die angegebene Weise die Glz. prinzipiell feststellbar ist.

Die Behauptung, daß es sich unter gewissen Umständen prinzipiell ermitteln läßt, ob Ereignisse gleichzeitig sind oder nicht, bedeutet nun auch, daß Glz. eine *reale* Beziehung, eine *objektive Tatsache* ist, daß sie mit ein Faktor, ein Element ist, das zur physischen Wirklichkeit gehört, daß Glz. somit zu den echten Naturbegriffen gezählt werden muß[3]). Ist Glz. fest-

---

[1]) Vgl. auch K. Vogtherr, Phys. ZS. **25**, 609, 1924. — [2]) Über die Unterscheidung von prinzipieller und technischer Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit siehe H. Reichenbach, Philosophie der Raum-Zeitlehre, 1928, S. 39. Diese Unterscheidung wird auch in unseren Ausführungen festgehalten. — [3]) Wir verstehen hier und im folgenden unter Realität die Realität im Sinne der Physik, das Objekt der Naturwissenschaft, also die *Naturwirklichkeit* (die „empirische Realität" nach Kants Ausdrucksweise). Ob dieser Realität eine Existenz an sich zukommt, oder ob sie nur eine Realität für uns, d. h. bezogen auf menschliche Erkenntnis bedeutet, und ob und in welcher Weise ihr in dem An-sich-Seienden etwas entspricht, ist eine metaphysische Frage, die hier und im folgenden außer Betracht bleiben kann.

stellbar, so heißt das soviel, als sie ist etwas Gegenständliches, von unserer Meinung oder Willkür Unabhängiges, Objektives, Naturwirkliches, freilich nicht im Sinne eines Dinges oder einer Eigenschaft, aber im Sinne einer *Beziehung*, ebenso wie z. B. der elementare Begriff Gleichheit-Verschiedenheit eine gegenständliche, reale, naturwirkliche Beziehung zum Ausdruck bringt (bzw. auch in der Sphäre der Naturwirklichkeit Geltung hat).

Mit dieser Auffassung von Glz. befinden wir uns allerdings im Gegensatz zu der Meinung des Urhebers der *Relativitätstheorie* und der meisten seiner Anhänger. Denn Einstein behauptet, daß man die Glz. von Ereignissen an verschiedenen Orten A, B (innerhalb des Zeitintervalls der raschesten Wirkungsübertragung ABA) *prinzipiell* nicht ermitteln könne, also auch nicht, wenn eine vollkommene Technik und ideale Genauigkeit der Experimente und Beobachtungen uns zur Verfügung stünden, daß es vielmehr stets notwendig sei, nach *„freiem Ermessen"* eine Festsetzung zu treffen, welche Ereignisse gleichzeitig heißen sollen[1]). Erst auf Grund einer solchen ursprünglichen Festsetzung könne dann im konkreten Einzelfall ermittelt werden, welche Ereignisse gleichzeitig seien, d. h. welche jener

[1]) Über die spezielle und allgemeine Relativitätstheorie, 5. Aufl., S. 15. Ebenso sagt Reichenbach: „Wir behaupten also: Erstens es ist prinzipiell unerkennbar, ob zwei entfernte Uhren in ihren Zeitangaben „richtig" auf Glz. eingestellt sind, und zweitens kann diese Einstellung beliebig vorgenommen werden, ohne daß Widersprüche entstehen" (Philosophie der Raum-Zeitlehre, S. 148). — Ferner: „Welche Ereignisse gleichzeitig heißen sollen, bestimmt erst die Einsteinsche Vorschrift mit Hilfe von Lichtsignalen. Diese Vorschrift ist willkürlich, jede andere Vorschrift wäre ebenfalls willkürlich" (Naturwissensch. **11**, 31, 1923). — M. Born sagt: „Für den messenden Physiker hat der Satz, ein Ereignis bei A und ein Ereignis bei B seien gleichzeitig, schlechthin keinen Sinn. Denn er besitzt kein Mittel, um über die Richtigkeit oder Falschheit der Behauptung zu entscheiden" (Die Relativitätstheorie Einsteins, 1920, S. 166). — Gleichsinnige Äußerungen auch bei H. Weyl, Raum, Zeit und Materie, 1. Aufl., und R. Carnap, Kantstudien **30**, 339, 1925. — Diese angebliche prinzipielle Unmöglichkeit der Glz.-Ermittlung begründet Reichenbach damit, daß sich stets nur die *Durchschnitts*geschwindigkeit eines Signals auf dem Hin- und Rückwege ABA durch Messung ermitteln lasse, nicht aber die Geschwindigkeit auf dem Hinweg AB allein. „Um die Glz. entfernter Ereignisse festzustellen, brauchen wir die Kenntnis einer Geschwindigkeit. Um eine Geschwindigkeit zu messen, brauchen wir die Kenntnis der Glz. entfernter Ereignisse. Das Auftreten dieses Zirkels ist ein Beweis dafür, daß es sich in der Glz. überhaupt nicht um eine Erkenntnis, sondern um eine (willkürliche) Zuordnungsdefinition handelt. Denn der Zirkel beweist, daß die Erkenntnis der Glz. prinzipiell unmöglich ist" (Philosophie der Raum-Zeitlehre, S. 150). — Ähnlich äußert sich Einstein S. 15, l. c., und M. Born, S. 167, l. c. Auf die Unzulänglichkeit dieser Begründung, welche aus der Unmöglichkeit einer *direkten* Messung auf die prinzipielle Nichtfeststellbarkeit schließt, habe ich bereits 1924 in Phys. ZS. **25**, 612, 1924 hingewiesen.

ursprünglichen, frei gewählten Definition von Glz. entsprechen. In Übereinstimmung damit spricht Einstein dem Begriff der Glz. an verschiedenen Orten die reale Bedeutung ab und sagt geradezu, „daß dem Inbegriff gleichzeitiger Ereignisse nichts Reales entspreche“[1]). Die Realität der Beziehung Glz. wird also geleugnet, weil was prinzipiell nicht feststellbar sei, auch nicht als real aufgefaßt werden könne. Demgegenüber behaupten wir, daß die angebliche prinzipielle Unmöglichkeit der Glz.-Feststellung der hinreichenden Begründung ermangelt, und glauben überdies die *prinzipielle Feststellbarkeit* und somit *Realität der Glz.* unter Beweis stellen zu können. Denn die Annahme der Ungleichzeitigkeit an Stelle der Gleichzeitigkeit nötigt, wie gezeigt, zur Annahme realer Folgen[2]).

Solange man mit H. A. Lorentz annahm, daß ein Bewegungszustand des Beobachtungssystems gegen den Äther zwar möglich, aber wegen der Lorentz-Kontraktion prinzipiell nicht feststellbar sei, war es logisch zu sagen: Gleiche Umstände auf verschiedenen Wegen (bzw. auf dem Hin- und Rückweg) lassen sich prinzipiell nicht feststellen, infolgedessen kann auch die Glz. prinzipiell nicht ermittelt werden. Wenn man aber mit Einstein annimmt, daß ein Äther nicht existiert und infolgedessen auch eine Bewegung des Äthers (oder elektromagnetischen Feldes) gegen das Beobachtungssystem nicht möglich ist, entfällt diese Begründung. Gleiche Um-

---

[1]) Siehe Forum Philosophicum Bd. I, S. 177. Ebenso meint H. Weyl, daß das Einsteinsche Relativitätsprinzip „uns zumutet, den Glauben an die objektive Bedeutung der Glz. abzulegen“ (l. c. S. 136). — [2]) Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß auch Einstein an anderer Stelle (bei der Begründung der allgemeinen Relativitätstheorie) das Kausalprinzip und überdies die Realität der räumlichen Kongruenz zur Voraussetzung seiner Überlegungen macht, nämlich bei seinen Ausführungen über die frei im Raume schwebenden, gegeneinander um die gemeinsame Achse rotierenden Kugeln. Einstein sucht hier nach einer *realen Ursache* für die verschiedene Gestalt der beiden sonst gleichen Körper, was natürlich sinnlos wäre, wenn diese verschiedene Gestalt auf einer frei gewählten Festsetzung beruhen würde oder könnte. Er findet die Ursache der Abplattung der einen der beiden sonst gleichen Kugeln bekanntlich in dem Einfluß eines Dritten, nämlich der fernen Massen des Fixsternhimmels, da sonst die Gleichheit aller Umstände gleiche Gestalt verlangen würde. (Die Grundlagen der allg. Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. **49**, 771, 1916. Man lese die ganze Stelle im Zusammenhang.) Eine analoge Überlegung auf Grund der gleichen Voraussetzungen führt aber, wie gezeigt, auch auf die Existenz und Erkennbarkeit gleicher Geschwindigkeiten und damit auf die prinzipielle Feststellbarkeit und Realität der Glz. an verschiedenen Orten. *Diese folgt also aus von Einstein selbst anerkannten Grundsätzen.* Da in diesem Fall die Möglichkeit des Einflusses eines Dritten, nämlich des Äthers, von der Relativitätstheorie abgelehnt wird, so müssen für sie bei gleichen Umständen gleiche Geschwindigkeiten vorliegen, ohne daß man auf etwaige Störungen durch ein den Raum erfüllendes Medium zu achten braucht.

stände auf verschiedenen Wegen für Ausbreitungsvorgänge (Signale aller Art) sind nun wieder feststellbar und infolgedessen auch die Glz. an verschiedenen Orten. *Die Relativitätstheorie hat die Lorentzsche Nichtfeststellbarkeit der Glz. beibehalten, aber den Äther, der ein unentbehrliches Glied der Begründung dieser Nichtfeststellbarkeit ist, preisgegeben.* Lorentz sagte: Glz. ist prinzipiell nicht feststellbar, weil die (reale) Kontraktion der Maßstäbe es nicht erlaubt, die Ätherruhe oder Ätherbewegung gegenüber dem Beobachtungssystem und damit die Gleichheit oder Ungleichheit der Umstände für die Licht- und sonstige Signalfortpflanzung festzustellen. Einstein übernimmt den Satz von der Nichtfeststellbarkeit der Glz., verwirft aber durch die Preisgabe des Äthers dessen bisherige Begründung *ohne eine andere stichhaltige Begründung beizubringen.*

II. Die Relativität der Gleichzeitigkeit.

Nun wird aber die von Einstein eingeführte *Relativität der Glz.*, wonach sie für jeden der gegeneinander bewegten Bezugskörper eine andere sein soll, von ihm gerade auf die prinzipielle Nichtfeststellbarkeit derselben und auf die Wahlfreiheit *jeder* exakten Glz.-Definition zurückgeführt. Es sei am zweckmäßigsten für die mathematische Darstellung, die Glz. so festzusetzen, wie es in der Relativitätstheorie geschieht[1]). Ist dagegen die Glz. real und prinzipiell feststellbar, so entfällt diese Begründung und die „Relativität der Zeit" gerät mitsamt ihrem vermeintlichen Fundament ins Wanken. Es wäre nun freilich voreilig zu meinen, daß damit die Relativitätstheorie bereits vollständig widerlegt sei. Widerlegt ist zunächst die Auffassung von der relativen Zeit als frei gewählter Festsetzung. Denn es können unmöglich im *gleichen* System zweierlei Gleichzeitigkeiten nebeneinander bestehen, einmal eine reale, richtige und durch mechanische Vorgänge prinzipiell ermittelbare Glz., und daneben noch eine irreale, nach freiem Ermessen durch Lichtsignale festgesetzte, weder richtige noch unrichtige Glz. Neben der realen, richtigen und prinzipiell ermittelbaren Glz. kann für eine willkürlich festgesetzte Glz. kein Platz mehr sein. Man muß sich aber fragen, ob vielleicht die Relativitätstheorie noch eine andere Deutung zuläßt, als ihr der Urheber selbst gibt, eine Deutung, welche der physischen Realität der Glz. Rechnung trägt. Man muß sich überlegen,

[1]) Ebenso H. Reichenbach, Philosophie d. Raum-Zeitlehre, S. 151: „Wenn die spezielle Relativitätstheorie die Einsteinsche Definition der Glz. (vor anderen gleichfalls nicht unrichtigen Definitionen) vorzieht, so hat dies darin seinen Grund, daß diese Definition zu einfacheren Verhältnissen führt". Wir werden in einem späteren Artikel diese „einfacheren Verhältnisse" noch näher kennen lernen.

ob vielleicht die Glz. als feststellbar und dennoch als relativ und vieldeutig aufgefaßt werden könnte, ob sie *relativ-wirklich* sein könnte, so daß also die *reale* Zeit nicht für alle gegeneinander bewegten Koordinatensysteme übereinstimmend gültig, sondern „kovariant", d. h. stets auf ein bestimmtes System zu beziehen sei. Da die „nach freiem Ermessen" festgesetzte Glz. unhaltbar ist, so muß die Relativitätstheorie, um sich zu retten, versuchen, eine Hypothese über die *tatsächliche* Glz. und *tatsächliche* Lichtgeschwindigkeit aufzustellen[1]).

Denken wir uns eines der eingangs erwähnten Experimente anstatt in einem System in zwei gegeneinander gleichförmig bewegten, gleiche Versuchsbedingungen aufweisenden Systeme in gleicher Weise ausgeführt, wobei die X- und X'-Achse, in deren Richtung die Bewegung vor sich geht, zusammenfallen, d. h. praktisch sich möglichst nahe kommen sollen[2]). Muß dann die auf der X- und X'-Achse jeweils ermittelte Glz. — ideale Genauigkeit vorausgesetzt — eine absolute sein, d. h. in allen derart bewegten Systemen übereinstimmen? Oder könnte die im einen System ermittelte Glz. mit der im anderen System ermittelten nicht übereinstimmen, wie das die Relativitätstheorie verlangt, so daß — bildlich ausgedrückt — je zwei an einander vorbeigleitende, auf Glz. eingestellte Uhren verschiedene Zeit (bzw. verschiedene Zeitdifferenzen) aufweisen? Könnte vielleicht die Lorentz-Transformation nach wie vor die ihr in der Relativitätstheorie zugedachte physikalische Bedeutung besitzen und die Einstellung der Meßinstrumente ihr gemäß vor sich gehen? Die mechanische (durch Bewegung fester Körper und den Schall vermittelte) Glz. und die Lichtgleichzeitigkeit, nach Einsteins Vorschrift ermittelt, müssen dann im gleichen System übereinstimmen[3]). Denn es muß natürlich

---

[1]) Auch diese mehr realistische Auffassung wird von einigen Anhängern der Relativitätstheorie vertreten. Sie setzen dabei die Relativität der Glz. mit der Relativität der Bewegung (wie sie sie auffassen) in Beziehung. So J. Jeans, Die neuen Grundlagen der Naturerkenntnis, 1934, S. 109. — Dagegen sagt H. Reichenbach: „Es ist ein schwerwiegender Irrtum zu glauben, durch die Beachtung des Bewegungszustandes sei die Relativität der Glz. notwendig geworden. Vielmehr hat die Relativität der Glz. mit der Relativität der Bewegung überhaupt nichts zu tun" (Philosophie d. Raum-Zeitlehre, S. 172). — [2]) Von einem Äther ist bei diesem Gedankenexperiment abzusehen, da ein solcher in der Relativitätstheorie nicht vorhanden sein soll. — [3]) Wir unterscheiden also die *mechanische Glz.*, welche aus der Bewegung der ponderablen Materie sich ergibt (wozu auch die Glz.-Ermittlung durch den Schall gehört) und die *elektromagnetische Glz.*, welche durch elektromagnetische und Lichtvorgänge vermittelt wird. Der Umstand, daß man praktisch zu Meßzwecken nur von der letzteren Gebrauch macht, kann nicht dazu berechtigen, erstere bei der theoretischen Erörterung völlig zu übergehen.

verlangt werden, daß richtige Beobachtungen im *gleichen* System nur auf *eine* Glz. führen. Es wäre dann also auch die Lichtgeschwindigkeit *in Wirklichkeit* in allen Systemen konstant und Lichtsignale würden auf *wirkliche*, wiewohl relative Glz. führen. Eine Entscheidung durch das Experiment ist zwar theoretisch denkbar, praktisch aber wegen mangelnder Genauigkeit nicht zu erreichen. Was läßt sich sonst dafür oder dagegen anführen?

Es sind gegen die *„Relativität der Zeit"* zahllose Einwände gemacht worden und eine fast unübersehbare Literatur hat sich mit dem Für und Wider befaßt. Wenn wir versuchen, aus ihr die Kernpunkte der gegnerischen Meinung herauszugreifen, so läßt sich Folgendes anführen:

Relativitätstheorie und sonstige Naturerfahrung. Erstens spricht gegen die Relativitätstheorie die Unwahrscheinlichkeit und Unnatürlichkeit der von ihr gemachten physikalischen Annahmen. Während für alle sonstigen Bewegungen und Ausbreitungsvorgänge in der Natur ein *dynamisches Bezugssystem* erforderlich ist, auf welches allein die betreffenden Geschwindigkeiten gesetzmäßig bezogen werden können (für den Schall z. B. das System der ruhenden Luft, für die mechanischen Bewegungsvorgänge das System des gemeinsamen Schwerpunktes), soll gerade für das Licht ein solches dynamisches Bezugssystem nicht erforderlich sein. Während alle sonstigen Bewegungen nur gegenüber dem einen dynamischen Bezugssystem Konstanz der Geschwindigkeit zeigen (sie sind diesem „subordiniert") und Varianz der Geschwindigkeit gegenüber sonstigen bewegten Systemen (sie sind diesen „koordiniert")[1]), soll allein dem Licht konstante Geschwindigkeit gegenüber beliebig vielen zueinander bewegten Inertialsystemen zukommen. Dies widerspricht dem sonst überall gültigen Gesetz der Bewegungen, wonach die Geschwindigkeit eines Körpers oder Ausbreitungsvorganges nur dann eine Konstanz und Gesetzmäßigkeit erkennen läßt, wenn sie auf ein physisches Substrat bezogen wird, das mit dem betreffenden Bewegungsvorgang in *kausaler* Beziehung steht, und führt für das Licht eine nicht hinreichend begründete Ausnahmestellung ein.

Die Hypothese ferner, daß die üblichen, unter konstanten Bedingungen gehaltenen zeitlichen und räumlichen Meßinstrumente (Uhren, Maßstäbe) in ihrer Einstellung der verwickelten *Lorentz-Transformation* gehorchen, hat genau betrachtet nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich. Bekannt sind

[1]) Siehe E. Marcus, Kritik des Aufbaues der spez. Relativitätstheorie, 1926 und Die Zeit- und Raumlehre Kants, 1927.

die sich daraus ergebenden Paradoxien, von denen am meisten diejenige Befremden erregt, daß eine gleichförmig hin und her bewegte Uhr U' gegenüber einer im Inertialsystem K ruhenden Uhr U zurückgeblieben sei und ebenso ein derart bewegter Organismus gegenüber einem zurückgebliebenen weniger gealtert. Diese Annahme steht auch insofern in Gegensatz zum *Relativitätsprinzip*, als es sich um unter gleichen, konstanten Bedingungen gehaltene Uhren handelt und auf die Ganggeschwindigkeit von U' (von K aus beurteilt) bei der Beschleunigung keinerlei merkliche Einwirkung stattfinden soll[1]). Der Beobachter in K stellt fest, daß die geradlinig-gleichförmige Bewegung der U' (und nicht etwa deren Beschleunigung) mit einer *realen* Veränderung in deren Ganggeschwindigkeit verknüpft ist, während nach dem Relativitätsprinzip geradlinig-gleichförmige Bewegung keinen Einfluß auf physikalische Vorgänge haben soll. Von seinem Systemstandpunkt aus gilt also das Relativitätsprinzip nicht. — Des weiteren widerspricht die Gangverlangsamung der bewegten Uhr aber auch dem *Kausalprinzip*. Denn das Zurückbleiben der bewegten Uhr, das Jüngerbleiben des bewegten Organismus soll eine reale, eindeutige und prinzipiell beobachtbare Veränderung sein, ohne daß dafür irgendeine reale und eindeutige Ursache ausfindig gemacht werden könnte. Ist doch die gleichförmige Bewegung der U' nach der Relativitätstheorie kein eindeutiger Vorgang — es kann ja „mit gleichem Recht" U' auch als ruhend aufgefaßt werden — und eine andere Ursache für die Gangverlangsamung läßt sich auf keine Weise ermitteln. *Das Zurückbleiben der bewegten Uhr steht also im Widerspruch zum Kausalprinzip, nach welchem reale Veränderungen auch reale Ursachen haben*[2]).

Ferner läßt sich einwenden, daß das *Relativitätsprinzip* in der Einsteinschen Fassung, wonach in allen im *gleichen* Raum gegeneinander bewegten Inertialsystemen die optischen und elektrischen Vorgänge gleich ausfallen

---

[1]) Es läßt sich leicht zeigen, daß nicht etwa — von K aus beurteilt — die Beschleunigung bei Beginn und Umkehr der Bewegung durch Änderung des Uhrmechanismus die Gangverzögerung von U' hervorrufen kann. Dies geht z. B. daraus hervor, daß in diesem Falle der langsamere Gang von U' fortbestehen müßte, wenn U' und U wieder nebeneinander ruhen, was aber nicht der Fall sein soll. Auch müßte dann die Gangverlangsamung auf dem Rückwege dreimal größer sein als auf dem Hinwege, was der Lorentz-Transformation widerspricht (vgl. Problem der Glz., S. 187 und H. Thirring, Naturwissensch. **9**, 209, 1921). — [2]) Genaueres Problem der Glz., S. 135. Daselbst auch Näheres über die keineswegs restlos überwundenen Schwierigkeiten des sogenannten „Uhrenparadoxons", wenn der gleiche Vorgang von der als ruhend angenommenen U' aus betrachtet wird.

sollen, und die damit verbundene „Abschaffung" des Äthers auf einer übereilten Verallgemeinerung beruhen. Denn es sind noch nie Experimente auf derart verschieden bewegten Systemen angestellt worden, vielmehr wurden alle Beobachtungen mit *zur Erdoberfläche ruhenden Apparaten* ausgeführt. Es ist von vornherein wahrscheinlicher, daß bei Bewegung gegen ein System, in welchem die Lichtgeschwindigkeit konstant ist, die optischen und elektromagnetischen Vorgänge etwas anders verlaufen als in jenem System[1]). Damit hätte man natürlich nicht eine Absolutbewegung, d. h. eine Bewegung gegen den Raum entdeckt, sondern eine Bewegung gegen den „Äther" (bzw. ein bestimmtes physikalisch ausgezeichnetes System), ebenso wie man mit mechanischen Experimenten Bewegung gegen die Luft nachweisen kann. Daß ein solcher Nachweis bisher nicht gelang, ist durch die Hypothese der (völligen oder teilweisen) Mitbewegung des Äthers an der Erdoberfläche völlig ausreichend erklärt. Diese Annahme scheint uns gegenüber den physikalischen Annahmen, welche die Relativitätstheorie macht, die wahrscheinlichere und natürlichere zu sein. Wir kommen darauf noch zurück (siehe Absatz III).

Es sei ferner darauf aufmerksam gemacht, daß die spezielle Relativitätstheorie keine Erklärung für die Tatsache der *Fixsternaberration* zu geben vermag, worauf zuerst P. Lenard hingewiesen hat[2]). Denn es läßt sich zeigen, daß die beobachtbare Aberration nicht von der Relativbewegung Erde—Stern abhängen kann, vielmehr zu deren Erklärung ein drittes System erforderlich ist, das Bezugssystem der im Weltraum verlaufenden Lichtstrahlen. Die Aberration stellt die Relativbewegung der Erde zu diesem mit dem Weltraumlicht verbundenen Koordinatensystem fest, nicht aber zu dem mit einem Fixstern verbundenen System, was am deutlichsten wird, wenn man Doppelsterne in Betracht zieht. Als reale Erscheinung kann die Aberration auch nicht auf der Bewegung gegen ein nur gedachtes Koordinatensystem beruhen, sondern sie muß von der Bewegung der Erde gegen ein *reales* Etwas herrühren, das wir dynamisches Bezugssystem des Weltraumlichtes (Weltäther) nennen. Da die spezielle Relativitätstheorie ein objektives, eindeutiges, reales Bezugssystem für das Weltraumlicht nicht kennt, so kann mit ihren Mitteln die Aberration nicht dargestellt werden. Nur die allgemeine Relativitätstheorie vermag auf rein rechnerischem und kompliziertem Wege und unter Verzicht auf jegliche Anschaulichkeit der

---

[1]) Was nämlich die Wirkungen zweiter Ordnung in v/c anbelangt. — [2]) Siehe P. Lenard, Ann. d. Phys. **73**, 93, 1923 und R. Tomaschek, ebenda **74**, 136, 1924; ferner K. Vogtherr, Astr. Nachr. **222**, 219, 1924.

Aberration zu genügen. Dagegen ist eine Erklärung durch die Bewegung der Erde und des Fernrohrs gegen das System, in welchem sich das Licht fortpflanzt, unmittelbar einleuchtend (man denke an die schräge Bahn der Regentropfen vom fahrenden Zuge aus betrachtet). Dieses Versagen der speziellen Relativitätstheorie gegenüber der Aberration ist deshalb besonders bemerkenswert, weil sie ja eigens zu dem Zweck erdacht wurde, den Widerspruch zwischen Michelson-Versuch und Aberration zu beseitigen und eine einheitliche Theorie der Optik bewegter Körper aufzustellen. Dieses leistet sie also offensichtlich nicht und man sieht sich veranlaßt, eine andere, der Anschauung zugängliche Erklärungsmöglichkeit in Betracht zu ziehen, worauf wir im folgenden noch zu sprechen kommen.

(Ein weiterer Artikel folgt.)

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.)

Über die magnetische Nachwirkung.

Von **F. Preisach** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1935.)

I. Diskussion der bisherigen Erfahrungen über die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung. Hypothese einer formalen Analogie zwischen der Jordanschen Verlustkomponente und dem dielektrischen Nachwirkungsverlust. — II. Grundlegende Versuche, die auf Grund der klassischen Theorie zur Prüfung dieser Hypothese möglich sind. — III. Messung der Frequenzabhängigkeit der Permeabilität. Größenordnungsmäßige Bestätigung der Theorie. — IV. Ausführung des Schaltversuchs an einem Band- und an einem Massekern einer FeNi-Legierung. Ungültigkeit des Superpositionsprinzips. — V. Deutung der Versuchsergebnisse.

1. Einleitung.

Es ist schon häufig die Frage gestellt worden, ob bei ferromagnetischen Stoffen die Magnetisierung der Feldstärke trägheitslos folgt, oder ob zur Entstehung einer bestimmten Magnetisierung eine endliche Zeit notwendig sei. Zur Beantwortung der Frage sind schon zahlreiche verschiedenartige Versuche angestellt worden, ohne endgültige Lösung des Problems.

Bei einer Art von Untersuchungen wird die nach plötzlichem Einschalten eines Gleichfeldes sich einstellende Magnetisierung zeitlich registriert („Schaltversuch"). Die andere wichtige Untersuchungsmethode besteht in der Beobachtung des magnetischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Frequenz eines Wechselfeldes („Wechselstromversuch"). Bei beiden Methoden muß die Rückwirkung der Wirbelströme auf das magnetisierende Feld berücksichtigt werden, um die physikalisch interessierende Frage beantworten zu können, nämlich die Frage der Verzögerung der Magnetisierung gegenüber der an einem bestimmten Ort tatsächlich herrschenden Feldstärke.

Die Hochfrequenzgrenze. Bei Untersuchung der Induktivität und des Energieverlustes von Eisendrähten bei Hochfrequenz ist die Berücksichtigung der Wirbelstromeffekte am bequemsten möglich. Derartige Untersuchungen[1]) ergaben, daß bei kleinen Feldstärken die ferromagnetische

[1]) Neuere Messungen mit ungedämpften Wellen: B. Hoag u. H. Jones, Phys. Rev. **42**, 571, 1934; R. Sänger, Helv. Phys. Acta **5**, 478, 1934; vgl. auch W. Arkadiew, Phys. Rev. **43**, 671, 1933.

Permeabilität bei der Frequenz $\sim 10^{10}$ Hertz verschwindet. Es ist noch nicht entschieden, ob dieses Aufhören des ferromagnetischen Verhaltens an eine kritische *Zeit* oder an eine kritische *Länge* (Eindringtiefe) gebunden ist. (Es wird bei den in Frage kommenden Versuchskörpern infolge der Wirbelströme nur noch eine dünne Haut von $\sim 10^{-5}$ cm ummagnetisiert.)

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß der wesentlich merkbare Teil der reversiblen magnetischen Vorgänge sich für Beobachtungen, deren Zeitmaßstab groß gegen 10^{-10} sec ist, praktisch trägheitsfrei einstellen wird.

Schaltversuche. Es deuten jedoch eine Anzahl von experimentellen Arbeiten darauf hin, daß bei dem Schaltversuch Verzögerungserscheinungen beobachtet werden können, die nicht in einfacher Weise durch Wirbelstromeinflüsse erklärt werden können. Insbesondere geht dies schon aus den klassischen Beobachtungen Ewings hervor, der nach 60 Minuten noch eine geringe, aber durch ein Magnetometer meßbare Zunahme der Magnetisierung beobachtete, obzwar rechnerisch die Zeitkonstante der Wirbelstromabklingvorgänge in der Größenordnung von nur 0,02 sec liegt[1]).

Aus den in der Literatur befindlichen Angaben über „Schaltversuche" ist im allgemeinen zu schließen, daß die beobachtete Verzögerung des *größten Teiles* der Induktionsänderung durch den *wirbelstrommäßig* verzögerten Feldaufbau erklärlich ist. *Nur ein kleiner Bruchteil der Magnetisierung ist mit „Nachwirkung" behaftet.*

Insbesondere hat Bozorth mit Hilfe einer Näherungsrechnung gezeigt[2]), daß die experimentellen Ergebnisse von Lapp[3]) — der sehr ausführlich die zeitliche Entstehung der Induktion bei Eisen an verschiedenen Stellen der Hysteresisschleife beobachtet hat — befriedigend durch Wirbelstromeffekte erklärt werden können. Ähnliches dürfte auch von den meisten Arbeiten gelten, die sich mit der allmählichen Entstehung der Induktion beim Schaltversuch beschäftigen[4]). Infolge der Krümmung der Magnetisierungskurve werden die Verhältnisse beim Schalten starker Felder verwickelt, aber die rechnerische Abschätzung zeigt meist, daß nur ein kleiner Bruchteil der Induktionsänderung so lange Verzögerungszeiten aufweist, daß diese nicht in einfacher Weise auf eine Wirkung der Wirbelströme zurückgeführt werden können.

Es sei hier noch bemerkt, daß es eine andere Art von magnetischer Verzögerung gibt, die bei gewissen Temperaturen auftreten kann, die aber

---

[1]) A. Ewing, Die magnetische Induktion. Berlin, Jul. Springer 1892. — [2]) R. M. Bozorth, Phys. Rev. **32**, 125, 1928. — [3]) Ch. Lapp, Ann. de phys. (10) **8**, 278, 1927. — [4]) Z. B. auch H. Kühlewein, Phys. ZS. **32** 472, 1931.

mit der hier gestellten physikalischen Frage nichts gemeinsam hat. Manche magnetischen Stoffe verändern nämlich ihre Magnetisierungsschleife infolge einer Behandlung im Magnetfeld bei Temperaturen über 400° infolge des Ausgleiches innerer Materialspannungen magnetostriktiver Herkunft[1]). Die zeitliche Veränderung der Magnetisierbarkeit als Folge der Wirkung des Meßfeldes täuscht dann eine verzögerte Einstellung der Induktion vor. Diese Erscheinung ist von Kühlewein beobachtet und auch in ähnlichem Sinne gedeutet worden[2]). Wir möchten diese Erscheinungen aus dem Begriff der „magnetischen Nachwirkung" ausschließen.

Genaue Wechselstromversuche bei mittleren Frequenzen sprechen ebenfalls für das Vorhandensein einer echten Nachwirkung, die schon tief unter der erwähnten Hochfrequenzgrenze ($\sim 10^{10}$ Hertz) zur Geltung kommt. Durch näherungsweise Berücksichtigung des Wirbelstromfeldes konnte gezeigt werden[3]), daß die mit Wechselstrom gemessene Hysteresisschleife größere Fläche hat als die ballistisch ermittelte.

Jordanscher Nachwirkungsverlust. Diese Erfahrungstatsachen dürften Jordan[4]) unterstützt haben zur Aufstellung seiner Hypothese einer magnetischen Nachwirkung zur Deutung einer Beobachtung bei genauen Verlustmessungen an eisenhaltigen Spulen mit Wechselstrom. Die Phasenverschiebung ε zwischen den Grundfrequenzen des Magnetisierungsstromes und der magnetischen Induktion (damit auch der Verlustwinkel der gemessenen Induktivität) läßt sich für kleine Feldstärken und kleine Frequenzen nach Jordan empirisch darstellen als:

$$\varepsilon = \varepsilon_n + \varepsilon_h \cdot \frac{H}{H_0} + \varepsilon_w \cdot \frac{\omega}{\omega_0}, \tag{1a}$$

$$= \frac{n}{5000} + \frac{h}{5000} \cdot H + \frac{w}{5000} \cdot \frac{\omega}{5000}. \tag{1b}$$

Das mit der Kreisfrequenz ω ansteigende Glied erklärt sich quantitativ durch Wirbelstromverluste und läßt sich bei Blechen und Drähten leicht berechnen. Die frequenzunabhängigen Glieder könnten an und für sich als Hystereseverluste angesprochen werden. Nun haben die klassischen Untersuchungen Rayleighs über die Hysterese bei kleinen Feldstärken ergeben, daß die Schleifen durch ähnliche und ähnlich gelegene Parabelbögen dargestellt werden können. Dies hat zur Folge, daß der Energie-

[1]) R. M. Bozorth, Phys. Rev. **46**, 232, 1934. — [2]) H. Kühlewein, Phys. ZS. **32**, 862, 1931. — [3]) W. Neumann, ZS. f. Phys. **51**, 355, 1928; E. A. Neumann, ebenda **83**, 619, 1933. — [4]) H. Jordan, Elektr. Nachrichtentechnik **1**, 7, 1924.

verlust mit der dritten, die Phasenverschiebung also mit der ersten Potenz der Feldstärke anwachsen muß. Nach Jordan wäre demzufolge bloß das zweite Glied der Formel (1) als „Hysterese" zu deuten, dagegen das erste Glied, welches einen frequenz- und feldstärkenunabhängigen Phasenwinkel darstellt, als Folge einer magnetischen Nachwirkung.

Die Deutung einer derartigen frequenzunabhängigen Phasenverschiebung als Folge einer zeitlichen Verzögerung der Induktion war von Jordan vorgeschlagen worden auf Grund einer Analogie mit Erfahrungen über elastische und über dielektrische Nachwirkung. Diese Erfahrungen zeigen, daß eine derartige auf inneren Verzögerungserscheinungen beruhende Phasenverschiebung häufig in einem großen Frequenzgebiet sich als konstant erweist, wenn auch prinzipiell ein Abfall für extrem niedrige und extrem hohe Frequenzen erwartet werden muß.

Die Erklärung der *dielektrischen* Nachwirkung besteht in der Annahme örtlich verstreuter elektrisch leitender Teilchen im Dielektrikum. Zum Verständnis der *elastischen* Nachwirkung wird die Existenz rein plastischer Gebiete angenommen, welche in einer elastischen Umgebung fließen können. Der Umstand, daß es magnetisch kein Analogon zur elektrischen Leitfähigkeit bzw. zum plastischen Fließen gibt, war mit ein Grund dafür, daß die Annahme der Analogie im magnetischen Fall im Sinne Jordans angezweifelt wurde[1]).

Insbesondere war ein Zweifel über die Richtigkeit dieser Deutung solange berechtigt, als eine gleichzeitige quasistatische Bestimmung der Hysteresisschleifen bei hinreichend kleinen Amplituden zur Kontrolle des Rayleighschen Gesetzes nicht durchgeführt worden war. Neuerdings zeigten nun die empfindlichen ballistischen Messungen von Wittke und von Ellwood[2]) die annähernde Richtigkeit des Rayleighschen Gesetzes in dem Sinne, daß die bei kleinen Feldstärken vorherrschende Jordansche Verlustenergie durch ballistische Messungen nicht aufzufinden ist. Auch weitere Erfahrungen über die „Auffrischeffekte" (siehe später) wie auch das Fehlen der Oberschwingungen bei kleinen Amplituden stützen die Hypothese Jordans[3]).

Es scheint also zweckmäßig zu sein, als Arbeitshypothese die formale Analogie zur elastischen und zur dielektrischen Nachwirkung anzunehmen,

[1]) Vgl. die Diskussionsbemerkungen: Fachberichte der 34. Jahresversammlung des VDE. in Aachen 1927; siehe auch den Beitrag von R. Gans in „Leipziger Vorträge 1933". Leipzig, S. Hirzel, 1933. — [2]) H. Wittke, Ann. d. Phys. (5) **20**, 106, 1934; E. Ellwood, Phys. Rev. **45**, 743, 1934. — [3]) Vgl. E. A. Neumann, ZS. f. Phys. **89**, 308, 1934.

um durch die daraus sich ergebenden weiteren Versuche die Richtigkeit dieser Annahme prüfen zu können.

II. Die Theorie und die Grundversuche der dielektrischen und der elastischen Nachwirkung.

Es sei kurz der wesentliche Inhalt der klassischen Theorien der dielektrischen und elastischen Nachwirkung angedeutet mit Hinblick auf die wichtigsten zur Prüfung dienenden Versuche im Sinne der Arbeiten von Wiechert, Wagner und Becker[1]). Die Beschreibung ist in einfacher Weise an dem Beispiel der dielektrischen Nachwirkung möglich, weil diese bequem auf Grund eines einfachen Ersatzschemas (Abb. 1a) behandelt werden kann.

Es wird angenommen, daß nur ein kleiner Bruchteil K des Materials Nachwirkungserscheinungen aufweist. Beim Schaltversuch folgt der größte Teil der Ladung der angelegten Spannung momentan, nur der kleine Bruchteil K stellt sich verzögert ein. Die in Fig. 1b gezeichnete Verzögerungsfunktion $\psi(t)$ kann allgemein aus Exponentialfunktionen verschiedener

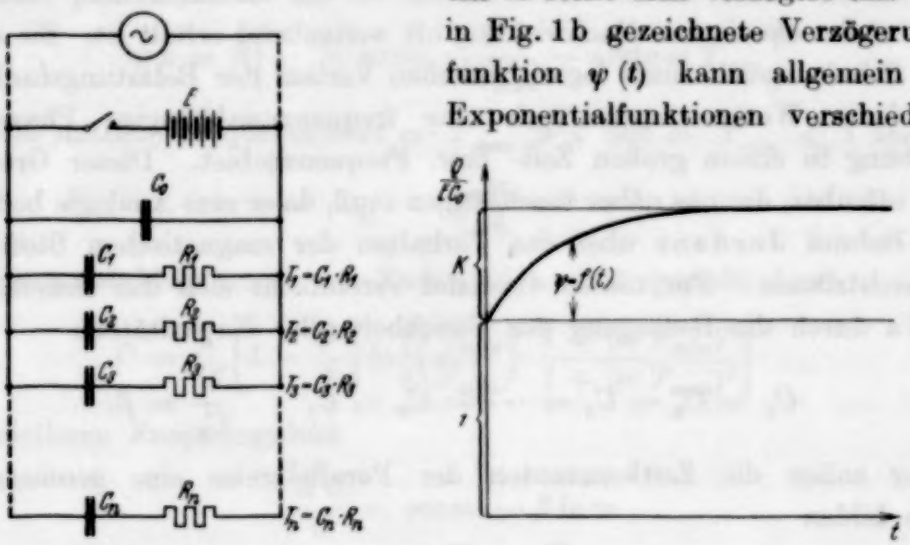


Fig. 1.

a) Ersatzschema für einen Kondensator mit dielektrischer Nachwirkung.

b) Die Verzögerungsfunktion.

Zeitkonstanten zusammengesetzt gedacht werden (der nachwirkende Anteil K ist übertrieben groß gezeichnet). Im Ersatzschema Fig. 1a läßt sich dies wiedergeben durch eine Anzahl von Parallelstromzweigen, bestehend aus der Reihenschaltung verschiedener Widerstände und Kondensatoren,

[1]) Elastische Nachwirkung: E. Wiechert, Wied. Ann. **50**, 334, 1893; R. Becker, ZS. f. Phys. **33**, 185, 1925. Dielektrische Nachwirkung: K. W. Wagner, Ann. d. Phys. (4) **40**, 817, 1913.

die alle dem Hauptkondensator C_0 parallelgeschaltet sind. Die scheinbare Kapazität eines derartigen Netzwerkes für Wechselstrom muß mit steigender Frequenz monoton von $C_0(1+K)$ auf C_0 abnehmen. Gleichzeitig wird die Phasenverschiebung (der scheinbare Verlustwinkel) ein Maximum bei derjenigen Frequenz durchlaufen, deren Reziprokwert eine Art mittlere Zeitkonstante der Parallelkreise bedeutet.

Durch geeignet gewählte Parallelkreise der Fig. 1a lassen sich alle praktisch durch Schalt- und Wechselstromversuche beobachteten Nachwirkungsvorgänge darstellen. Wagner konnte speziell durch Annahme einer Gaußschen Verteilung um eine wahrscheinlichste Zeitkonstante T_0 die Beschreibung der empirisch bekannten Kurven des Schaltversuchs auf drei Konstanten zurückführen (auf den Gesamtbetrag des nachwirkenden Anteils K, die häufigste Zeitkonstante T_0 und das Maß für die Schärfe der Gruppierung b).

Es gibt nun eine ganz spezielle einfache Art der Verteilung der Zeitkonstanten, welche in der Natur sowohl bei der dielektrischen, besonders aber bei der elastischen Nachwirkung oft weitgehend erfüllt ist. Sie ergibt beim Schaltversuch einen logarithmischen Verlauf der Belastungsfunktion, und beim Wechselstromversuch eine frequenzunabhängige Phasenverschiebung in einem großen Zeit- bzw. Frequenzgebiet. Dieser Grenzfall ist es offenbar, der uns näher beschäftigen muß, da er eine Analogie bedeutet zum Befund Jordans über das Verhalten der magnetischen Stoffe bei Wechselströmen. Für diesen Grenzfal vereinfacht sich das Schema der Fig. 1a durch die Bedingung der Gleichheit aller Kapazitäten:

$$C_1 = C_2 = C_3 = \cdots = C_n = C, \qquad \frac{C}{C_0} = \beta.$$

Ferner sollen die Zeitkonstanten der Parallelkreise eine geometrische Reihe bilden

$$T_K = T_{K-1} \cdot e.$$

Dies entspricht einem Grenzfall der Wagnerschen Darstellung ($b = 0$), bei welchem eine gleichwahrscheinliche Verteilung der Logarithmen der Zeitkonstanten über ein großes Zeitgebiet angenommen wird.

Eine einfache mathematische Beschreibung finden wir, wenn wir nach Becker[1]) annehmen, die Parallelkreise würden für kleine und große Zeitkonstanten begrenzt durch eine minimale bzw. maximale Zeitkonstante $T_{\min}$ bzw. $T_{\max}$.

[1]) Siehe Fußnote auf voriger Seite.

Es folgt

$$\frac{T_{max}}{T_{min}} = e^n$$

und

$$K = \frac{n \cdot C}{C_0} = \beta \ln \frac{T_{max}}{T_{min}}. \tag{2}$$

Die Rechnung ergibt für die Belastungsfunktion[1])

$$\psi(t) = K + \beta \left\{ Ei\left(\frac{-t}{T_{max}}\right) - Ei\left(\frac{-t}{T_{min}}\right) \right\}. \tag{3}$$

Die transzendente „Ei-Funktion" dient bloß zur Beschreibung der Ausgleichsvorgänge für $t \approx T_{min}$ und $t \approx T_{max}$ und ist experimentell meist nicht kontrollierbar. Im mittleren Zeitgebiet $t \gg T_{min}$ und $t \ll T_{max}$ gilt

$$\psi(t) = \text{const} + \beta \ln t. \tag{3a}$$

Die Lösung für Wechselstrom ergibt für die Phasenverschiebung ε:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \beta \left[\frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{1}{\omega T_{max}} - \operatorname{arctg} \omega T_{min} \right]. \tag{4}$$

Für das mittlere Frequenzgebiet $\omega \cdot T_{max} \gg 1$ und $\omega \cdot T_{min} \ll 1$ speziell:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \beta \frac{\pi}{2}. \tag{4a}$$

Die Frequenzabhängigkeit der Kapazität wird dargestellt durch

$$C = C_0 \left[1 + \frac{\beta}{2} \right] \ln \left[\left(\frac{T_{max}}{T_{min}} \right)^2 \frac{1 + (\omega T_{min})^2}{1 + (\omega T_{max})^2} \right]. \tag{5}$$

Im mittleren Frequenzgebiet

$$\frac{\Delta C}{C} = \text{const.} - \beta \ln \omega. \tag{5a}$$

Im Falle daß die Nachwirkung dem hier angeführten Modell gehorcht, müssen nach Gleichungen (3a), (4a) und (5a) drei verschiedene Beobachtungen auf die gleiche Konstante β zurückzuführen sein: 1. die zeitliche Verzögerung beim Schaltversuch, 2. die Größe der Phasenverschiebung und 3. die Änderung der Kapazität (bzw. bei Magnetika der Induktivität) mit der Frequenz beim Wechselstromversuch.

---

[1]) Bei R. Becker (siehe vorstehende Fußnote) ist $T_{max} = 1/r$, $T_{min} = 1/R$. Die Formeln (3), (4) und (5) sind insofern allgemeiner als die in der Abhandlung von R. Becker explizite mitgeteilten, als sie auch für lange Zeiten bzw. kleine Frequenzen gelten.

Eine direkte Prüfung des — für die ganze Theorie grundlegenden — Superpositionsprinzips ist möglich durch einen „Ein- und Wiederausschaltversuch". Wird nämlich während der Zeit τ eingeschaltet, so kann die nachher beobachtbare zeitliche Änderung dargestellt werden als

$$\psi_{EA}(t) = \beta \ln\left(1 + \frac{\tau}{t}\right). \tag{6}$$

Dieser Versuch ergibt eine schärfere und aufschlußreichere Prüfung der Grundlagen der Theorie als der Vergleich, der aus den verschiedenen Beobachtungen entnommenen Konstanten β. Im Falle der magnetischen Nachwirkung hat bisher allein Tobusch[1]) einen Zeitverlauf beobachten können, der qualitativ der Wiechertschen Theorie entspricht. Er gibt aber keine Absolutwerte an; ein Vergleich mit den Erfahrungen des — seitdem häufig durchgeführten — Wechselstromversuchs ist selbst größenordnungsmäßig nicht durchführbar.

Eine Frequenzabhängigkeit der Induktivität beobachtete in einem Fall Herrmann[2]) bei extrem tiefen Frequenzen an einer besonderen Eisensorte. Gleichzeitig trat aber ein anomal großer Verlustwinkel in engem Frequenzgebiet auf. Es lag also hier nicht der charakteristische frequenzunabhängige Verlustwinkel Jordans vor.

Es wurde meines Wissens noch nicht versucht, gleichzeitig mit der Feststellung des Jordanschen Verlustwinkels ε_n entweder aus genauen Induktivitätsmessungen bei Wechselstrom oder aus Schaltversuchen die für die Nachwirkungstheorie wesentliche Größe β auf einem anderen Wege festzustellen. Einige hierauf bezüglichen Versuche, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit haben können[3]), seien hier mitgeteilt.

III. Messung der Frequenzabhängigkeit der Induktivität infolge magnetischer Nachwirkung.

Die Frequenzabhängigkeit der Induktivität eisenhaltiger Spulen ist gewöhnlich bedingt durch die Wirbelstrom-Flußverdrängung und durch die der Selbstinduktion praktisch immer parallelgeschaltete Spulenkapazität.

Der Einfluß der Wirbelströme, der in einer Verminderung der Induktivität besteht, läßt sich durch die von Wolman[4]) definierte Grenzfrequenz f_g kennzeichnen, die Wirkung der dielektrischen Ladeströme, die

[1]) W. Tobusch, Dissertation Göttingen 1908. — [2]) P. C. Herrmann, ZS. f. Phys. **84**, 565, 1933. — [3]) Der Verfasser hat die Versuche aus äußeren Gründen vorzeitig abgeschlossen. — [4]) W. Wolman, ZS. f. techn. Phys. **10**, 595, 1929.

eine Erhöhung der Induktivität vortäuscht, durch die Resonanzfrequenz f_r der Spule.

Es gilt dann (für $f \ll f_g$ und $f \ll f_r$)

$$\frac{L_f}{L_0} = 1 - \frac{8}{15}\left(\frac{f}{f_g}\right)^2 + \left(\frac{f}{f_r}\right)^2 \tag{7}$$

$$= 1 + \left(\frac{f}{f_r}\right)^2 \left[1 - \frac{8}{15}\left(\frac{f_r}{f_g}\right)^2\right].$$

Da bei den Spulen, die für Präzisionsmessungen im Tonfrequenzgebiet verwandt werden, $f_r \ll f_g$ ist, kann die Wirkung der Wirbelströme meist vernachlässigt werden.

Dann ist bei gleichzeitigem Vorhandensein einer Nachwirkung entsprechend Gleichungen (5a) und (7) zu erwarten:

$$\frac{L_f}{L_0} = \text{const} - \beta \ln f + \left(\frac{f}{f_r}\right)^2. \tag{8}$$

Zur graphischen Auswertung ist diese Funktion zweckmäßiger darstellbar als

$$\frac{f}{L_0}\frac{\mathrm{d}L_f}{\mathrm{d}f} = -\beta + 2\left(\frac{f}{f_r}\right)^2. \tag{8a}$$

Es folgt unmittelbar, daß die Frequenzkurve der Induktivität ein Minimum besitzen muß bei

$$f_{\min} = f_r \sqrt{\frac{\beta}{2}} = f_r \sqrt{\frac{\operatorname{tg} \varepsilon_n}{\pi}}.$$

Bei den üblichen verlustarmen magnetischen Kernen liegt ε_n in der Größenordnung $2 \ldots 20 \cdot 10^{-4}$. Das Minimum der Induktivität ist also bei $1 \ldots 2\,\%$ der Resonanzfrequenz zu erwarten. Daraus und aus der zu erwartenden Kleinheit des Effektes ergeben sich die notwendigen experimentellen Maßnahmen zu dessen Auffindung.

Die wesentliche Schwierigkeit bei der Durchführung der Versuche besteht in der Stromabhängigkeit der Induktivität. Die praktisch notwendigen Meßströme beeinflussen die Größe der Induktivität viel stärker als die Variation der Meßfrequenz.

Nach sorgfältiger Extrapolation auf die Stromstärke Null ergab sich für das Beispiel eines Massekernes aus einer Eisennickellegierung die Induktivitätskurve der Fig. 2a. Die Darstellung nach Gleichung (8a) als gerade Linie wird in Fig. 2b gezeigt. Es wird hierdurch festgestellt $\beta_L = 0{,}9 \cdot 10^{-3}$. Die gleichzeitig ausgeführte Bestimmung des Verlustwinkels ergab $\varepsilon_n = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$, folglich nach Gleichung (4a) $\beta_\varepsilon = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$. Der Versuch ergibt also die theoretisch erwartete Größenordnung für die

Induktivitätsänderung wieder. Eine genauere zahlenmäßige Übereinstimmung ist auch bei anderen Messungen an Band- und Massekernen nicht gelungen. Ob die Abweichung durch eine unzureichende Meßgenauigkeit erklärt werden kann, müßte durch weitere Verfeinerung der Wechselstrommeßmethoden bei tieferen Frequenzen entschieden werden. Das

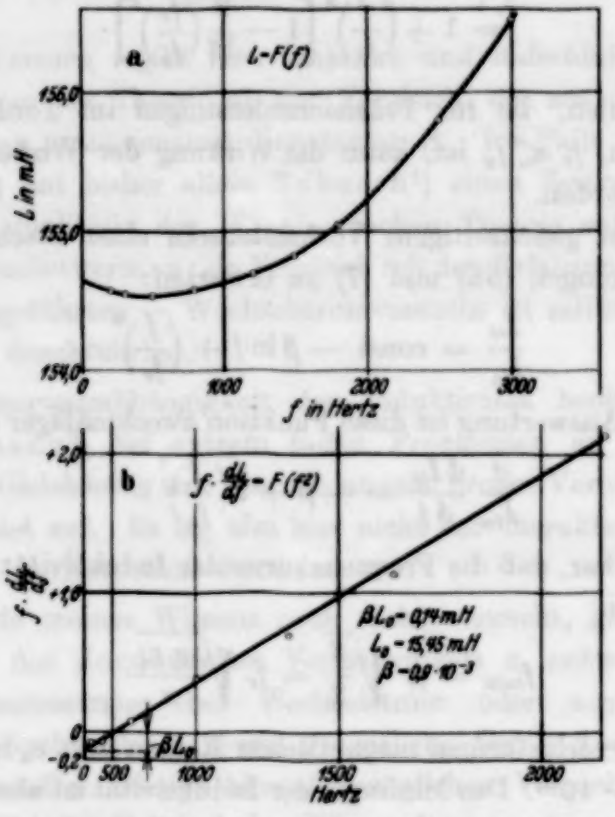


Fig. 2.
a) Frequenzabhängigkeit der Induktivität eines Massekernes auf Strom = 0 extrapoliert.
b) Zerlegung in Nachwirkungsanteil und Anteil der Ladeströme der Spulenkapazität.

beschriebene Meßergebnis unterstützt zweifellos — wenn auch nur qualitativ — die Deutung des Jordanschen Verlustes als zeitlicher Nachwirkung.

IV. Ausführung des Schaltversuchs.

Die zeitliche Entstehung der Induktion läßt sich ballistisch dadurch verfolgen, daß man das ballistische Galvanometer erst nach einer bestimmten Zeit t in den Sekundärkreis einschaltet. Infolge der endlichen Schwingungsdauer des Galvanometers (die Ausschlagzeit betrug ≈ 10 sec) wird allerdings nicht der gesamte nach der Zeit t nachfolgende Induktionsanteil gemessen, sondern bloß derjenige Bruchteil von ihm, der in einem Zeitraum von der Größenordnung der Ausschlagzeit zur Wirkung kommt. Die experimentell

ermittelten Nachwirkungskurven bedeuten also die Größe $B_{n_E} = B_{T_G} - B_t$ (siehe Fig. 3), wenn T_G eine für das Galvanometer kennzeichnende Zeit ($\approx$ Schwingungsdauer) bedeutet. Da aber, wie die Abbildungen zeigen werden, die beobachteten Kurven durchweg logarithmisch verlaufen, wird die einzig beobachtbare Zahlengröße [entsprechend Gleichung (3a)] immer noch richtig feststellbar sein.

Zur Erzielung ausreichender Empfindlichkeit wurden Ringspulen mit großem Eisenvolumen benutzt und eine große Zahl von Sekundärwindungen angebracht. (Für den Wechselstromversuch mußte die Wicklung anders dimensioniert werden.) Zur Herstellung der verschiedenen Schaltzeiten wurde eine Nockenwelle mit sechs Nocken benutzt, die von einem Motor mit Vorgelege angetrieben wurde mit großem Variationsbereich für die Drehzahl. Bei dem *Einschaltversuch* wird die Zeit t (vgl. Fig. 3) bestimmt durch den Winkel zwischen der Nocke, welche das Umschlagrelais für den Magnetisierungsstrom, und der Nocke, welche das Umschlagrelais des Galvanometerkreises betätigt. Die Einschaltdauer τ des *„Ein- und Ausschaltversuchs"* ist durch die Breite derjenigen Nocke bedingt, während deren Kontaktgabe der Magnetisierungsstromkreis geschlossen ist. Die Eichung der Zeiten wurde mit Hilfe des Oszillographen durchgeführt und von Zeit zu Zeit kontrolliert. (Da die Ansprechzeiten der Relais besonders gemessen worden sind, genügte meist eine Eichung bei einer einzigen Drehzahl.) Bei dauerndem Lauf der Nockenwelle wurde für jeden Versuchspunkt durch Einschalten eines besonderen Schalters jeweils die Tätigkeit der anderen Schaltelemente ermöglicht.

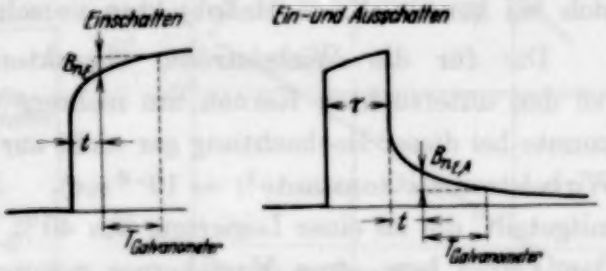


Fig. 3. Schema der Schaltversuche.

Fehlerquellen. Durch Benutzung einer großen Sekundärwindungszahl fällt infolge der Spulenkapazität die Eigenfrequenz der Sekundärspule verhältnismäßig klein aus. Die Folge ist ein Ausgleichvorgang im kapazitiv belasteten Sekundärkreis beim Schalten. Der Vorgang muß bei der Beobachtungszeit t hinreichend abgeklungen sein, damit er die geringen Nachwirkungseffekte nicht überdeckt. Die geringste Abklingzeit konnte erreicht werden durch aperiodische Dämpfung des Sekundärkreises mit Hilfe eines Parallelwiderstandes (von mehreren hunderttausend Ohm).

Die Begrenzung der experimentell zugänglichen Beobachtungszeiten t nach kleinen Werten wurde durch die erwähnten Ausgleichsvorgänge bedingt. (Die Zeitkonstante des Primärkreises konnte immer ausreichend klein gehalten werden.) Ein Fehler war leicht zu vermeiden, da der Fehlausschlag exponentiell von der Zeit abhängt im Gegensatz zu dem logarithmischen Charakter der Nachwirkung. Es konnte der Fehler infolge eines Ausgleichsvorganges leicht experimentell kontrolliert werden durch Verminderung des Sekundärwiderstandes, wodurch die Zeitkonstante des Sekundärkreises künstlich erhöht wird. Die Resonanzfrequenz bewegte sich bei verschiedenen Meßobjekten zwischen 200 und 1200 Hertz.

Die für die Wirbelströme charakteristische Verzögerungszeit war bei den untersuchten Kernen um mehrere Größenordnungen geringer und konnte bei dieser Beobachtung gar nicht zur Geltung kommen (maßgebende Wirbelstromzeitkonstante[1]) $\approx 10^{-6}$ sec). Es seien hier die Ergebnisse mitgeteilt, die an einer Legierung aus 40% Ni und 60% Fe in Form eines Bandkernes bzw. eines Massekernes gewonnen worden sind.

Messungen an dem Bandkern. Der Ringkern wurde gewickelt aus einem Band von 0,035 mm Stärke und 15 mm Breite. Der Querschnitt betrug 2,8 cm^2. Das Material wurde im aufgewickelten Zustand geglüht und dann vorsichtig mit einer Zwischenisolation aus Papier umwickelt. Dadurch konnten die Einflüsse der Wirbelströme weitgehend vermieden werden. Die magnetischen Messungen ergaben für den fertigen Kern: Anfangspermeabilität $\mu_0 = 1000$, Koerzitivkraft $H_c = 1{,}5$ Ørsted, Remanenz 7000 Gauß. Die Wechselstromverlustwerte entsprechend der Jordanschen Zerlegung [Gleichung (1b)] waren $h = 5200$, $w = 6$ (entspricht der Wolmanschen Grenzfrequenz $f_g = 0{,}45 \cdot 10^6$), $n = 16$ (d. h. $\varepsilon_n = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$, $\beta_\sim = 2 \cdot 10^{-3}$). Diejenige Feldstärke, für welche die Hystereseverluste den Nachwirkungsverlusten gleichkommen, beträgt bloß $H_{eh.} = 0{,}005$ Ørsted.

Der *Einschaltversuch* wurde so durchgeführt, daß das Feld periodisch 1 Minute auf $+H$, dann nach einer Pause von 1 Minute auf $-H$ geschaltet wurde. Es wurde bei beiden Stromrichtungen beobachtet und der Mittelwert gebildet. Für Versuche mit kleinen Feldstärken enthielt die Sekundärwicklung 30000 Windungen mit einer Resonanzfrequenz von 200 Hertz, für die Versuche mit großen Feldstärken wurden bloß 8000 Windungen angebracht, die Resonanzfrequenz stieg dann auf 1200 Hertz.

Für die kleinsten verwandten Feldstärken sind die Ergebnisse in Fig. 4 dargestellt. Es war aus Empfindlichkeitsgründen nicht möglich, mit der

[1]) Vgl. W. Wolman u. H. Kaden, ZS. f. techn. Phys. **13**, 330, 1932.

Feldstärke bis zur Größenordnung der charakteristischen Feldstärke von $H_{ch.} = 0{,}005$ Ø rsted herunterzugehen. Der Umstand, daß dies bei den Beobachtungen an dem Massekern (siehe unten) möglich war (dort erstreckten sich die Messungen von $H = H_{ch.}$ bis $H = 20\,H_{ch.}$) ohne auffallende Amplitudenabhängigkeit der Resultate, berechtigt zur Annahme, daß auch hier eine Extrapolation zu noch kleineren Feldstärken zulässig ist.

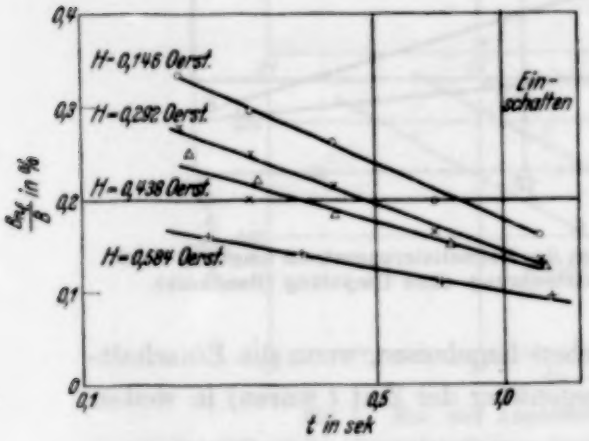


Fig. 4. Einschaltversuch für kleine Feldstärken. Eisennickel-Bandkern.

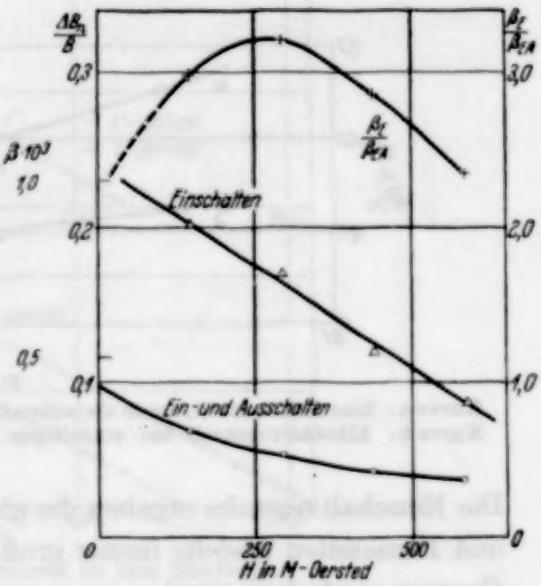


Fig. 5. Feldstärkenabhängigkeit der Kurvenneigung aus den Fig. 4 bzw. 7 für den Einschalt- bzw. Ein- und Ausschaltversuch (Bandkern).

Die auf die Einschaltinduktion bezogene Nachwirkungsinduktion B_{n_E} wurde in Fig. 4 als Ordinate aufgetragen (der Wert der Einschaltinduktion ist durch eine besondere Messung festgestellt worden). Die Meßpunkte streuen durchweg um gerade Linien bei Verwendung eines logarithmischen Abszissenmaßstabes. In Fig. 5 ist die Abhängigkeit der Neigung dieser Geraden von der Feldstärke aufgetragen. Außer der bequem ablesbaren Größe

$$\frac{\Delta B_n}{B} = \frac{B_{n_{10\,t}} - B_{n_t}}{B_{\text{Ein}}}$$

(Änderung des Prozentualwertes bei Verzehnfachung der Zeit) ist noch der β-Maßstab mit angegeben, d. h. die Prozentualänderung bei e-facher Beobachtungszeit. Der so erhaltene β_E-Wert ist $1 \cdot 10^{-3}$, *beträgt also die Hälfte des aus dem Wechselstromversuch ermittelten* $\beta_{\sim}$*-Wertes.*

Auch hier erhalten wir — wie bei der Induktivitätsänderung — die Größenordnung wieder, die nach der Nachwirkungstheorie erwartet wird,

aber keine zahlenmäßige Übereinstimmung. In Fig. 6 ist in Kurve *b* ein von der üblichen Versuchsmethode (Kurve *a*) abweichender Fall dargestellt, bei welchem der Strom immer nur mit gleichem Vorzeichen eingeschaltet wurde und nicht — wie sonst — zwischen zwei Beobachtungen umgepolt wurde. (Selbstverständlich wurde der zugehörige Induktionsbezugswert besonders ermittelt.) Es ergibt sich nahezu die Hälfte der Kurvenneigung.

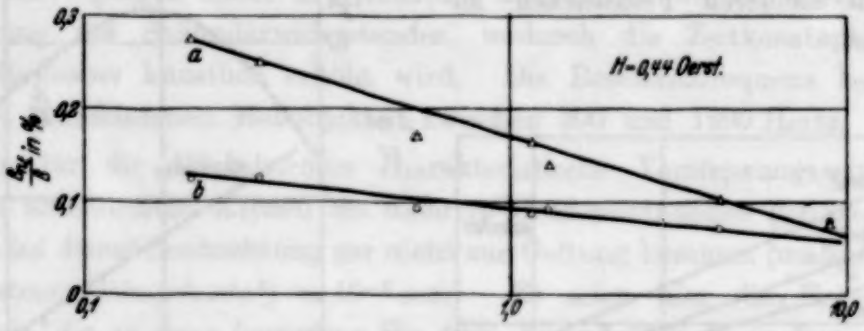


Fig. 6.
Kurve a: Einschaltversuch, wenn zwischendurch der Magnetisierungsstrom umgepolt wird.
Kurve b: Einschaltversuch bei einseitiger Aussteuerung ohne Umpolung (Bandkern).

Die Einschaltversuche ergaben die gleichen Ergebnisse, wenn die Einschalt- und Pausezeiten (welche immer groß gegenüber der Zeit t waren) in weiten Grenzen verändert wurden.

Der *Ein- und Ausschaltversuch* ergab ein überraschendes Resultat, das nicht im Rahmen der Superpositionstheorie der Nachwirkung einzuordnen ist. In Fig. 7a ist die Nachwirkungsfunktion $B_{n_{EA}}/B$ aufgetragen in Abhängigkeit von dem Verhältnis t/τ (vgl. Fig. 3). Nach Gleichung (6) müßte entsprechend der Theorie für $t/\tau > 1$ ein hyperbolischer Abfall auftreten, und die Kurven mit verschiedenem τ müßten zusammenfallen. Im Gegensatz dazu werden parallele gerade Linien beobachtet. Trägt man dagegen in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit t auf (Fig. 7b), so liegen die zu verschiedenen Einschaltzeiten τ gehörigen Meßpunkte streng an ein und derselben geraden Linie.

Das Abklingen der Induktion nach dem Ausschalten ist demnach von der Einschaltzeit unabhängig. Dieses empirische Ergebnis des Ein- und Ausschaltversuchs kann also auch durch *eine* Zahlenkonstante, durch die Neigung der logarithmischen Geraden, gekennzeichnet werden. (Der Schnittpunkt unserer experimentellen geraden Linien mit der Abszissenachse ist physikalisch uninteressant, er ist durch die Schwingungsdauer des ballistischen Galvanometers bedingt). Die Amplitudenabhängigkeit dieser Konstanten β_{EA} ist analog zu dem Ergebnis des Einschaltversuchs

ebenfalls in Fig. 5 eingetragen. Das Verhältnis der beiden Neigungen β_E/β_{EA} ist auch in Fig. 5 dargestellt. Die Extrapolation für kleine Feldstärken ist nicht ganz sicher. Das Verhältnis scheint sich der Zahl 2 zu nähern.

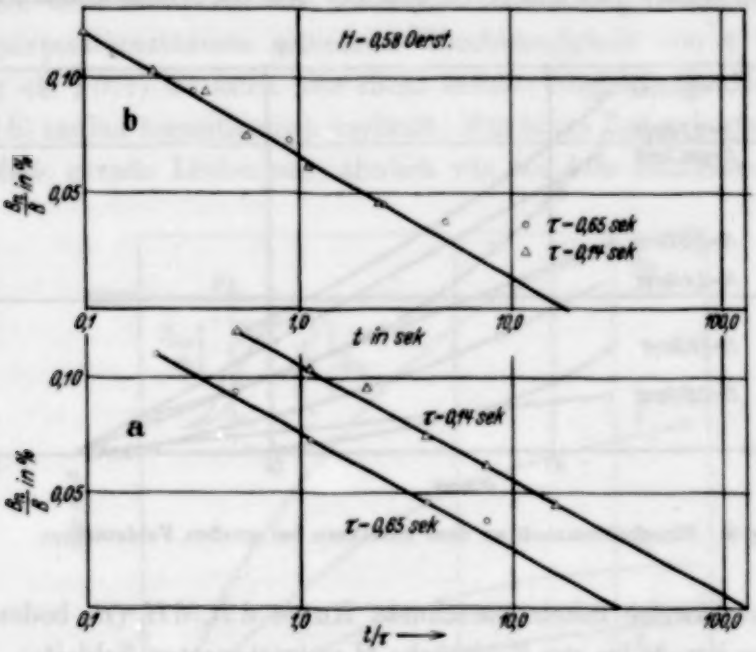
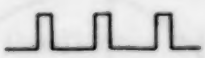
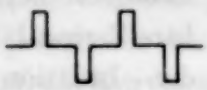


Fig. 7. Ein- und Ausschaltversuch an dem Bandkern.
a) Darstellung in Abhängigkeit vom Verhältnis Beobachtungszeit zu Einschaltzeit.
b) Darstellung in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit t.

Dieses Ergebnis kann in Übereinstimmung mit dem erwähnten Befund beim Einschaltversuch (Kurven a und b in Fig. 6) folgendermaßen formuliert werden: Bei einer Stromzeitkurve von der Form  sind die Nachwirkungskurven bei dem Einschalten und bei dem Ausschalten einander gleich und von der Schaltzeit unabhängig. Bei einer Stromzeitkurve der Form  ist die Unabhängigkeit von der Schaltzeit auch erfüllt, aber die Größe β der logarithmischen Abklingkurve ist beim Einschalten doppelt so groß wie beim Ausschalten. Ob dieser Befund bei Extrapolation auf Amplituden unter $H_{ch.}$ noch richtig ist, konnte experimentell nicht geprüft werden.

Die Ausdehnung des Einschaltversuchs auf große Feldstärken zeigt Fig. 8. Hier ist der Absolutwert der Nachwirkungsinduktion als Ordinate aufgetragen. Für Feldstärken, die größer sind als die Koerzitivkraft, setzt eine Krümmung der geraden Linien ein. Die Nachwirkung nimmt

für $H > 7$ Ørsted praktisch bis Null ab. In der Fig. 9 ist der Wert der Nachwirkungsinduktion für 0,1 und 1 sec aufgetragen. Außerdem ist noch die Neigung der Kurven für die Zeit 1 sec gestrichelt eingetragen. Auffallend ist es, daß die Nachwirkungskurven erst bei höheren Feldstärken abklingen

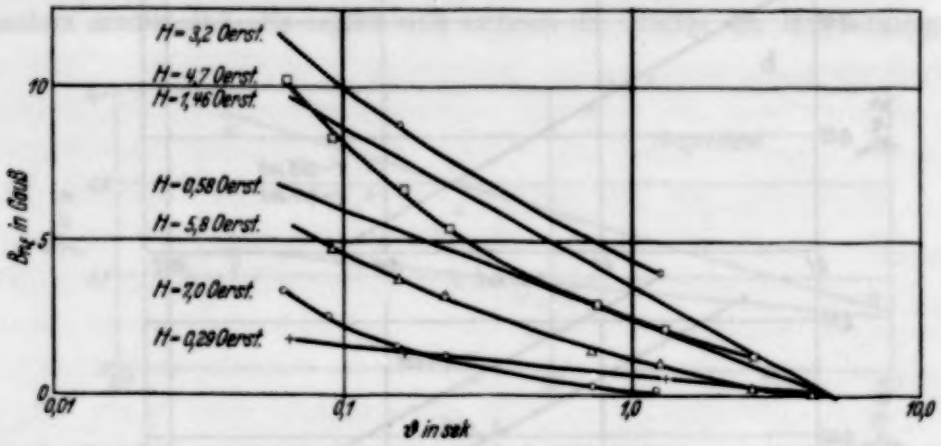


Fig. 8. Einschaltversuch an dem Bandkern bei großen Feldstärken.

als die vergleichsweise miteingezeichnete Kurve $\mathrm{d}B_r/\mathrm{d}H$ (B_r bedeutet die Remanenz der jeweils bis zur Feldstärke H ausgesteuerten Schleife). Fig. 10 zeigt noch die zugehörigen gewöhnlichen ballistischen Messungen zur Kennzeichnung der magnetischen Eigenschaften des Kerns.

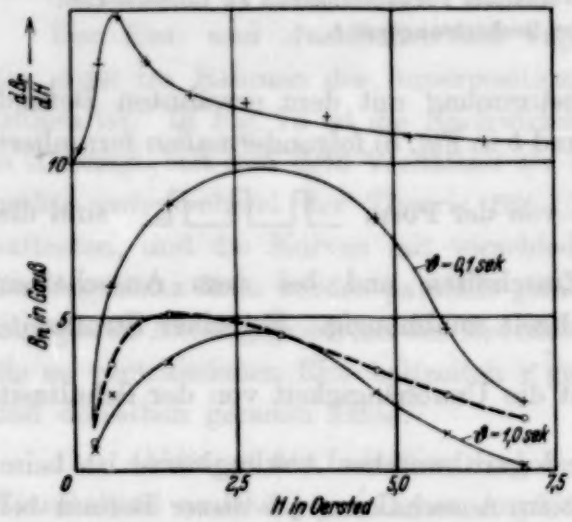


Fig. 9. Darstellung des Ergebnisses der Fig. 8 in Abhängigkeit von der Feldstärke.

Der Massekern. Aus dem Pulver der gleichen Legierung 40% Ni, 60% Fe wurde ein Massekern gepreßt. Die scheinbare Permeabilität sinkt infolge der Isolation der einzelnen Metallkörner stark ab. Es wurde gemessen $\mu_0 = 56$, $h = 46$, $w = 1{,}6$. Die Nachwirkungsgrößen waren $n = 9{,}6$, $\varepsilon_n = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$, $\beta_{\sim} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$. Die Feldstärke, für welche Hysteresis- und Nachwirkungsverluste gleich werden, berechnet sich daraus zu $H_{\mathrm{ch.}} = 0{,}3$ Ørsted. Der Kernquerschnitt betrug 9 cm²; es wurden 30000 Sekundärwindungen benutzt.

Die Messungen zwischen 0,2 und 6 Ørsted ergaben qualitativ übereinstimmende und auch quantitativ wenig veränderliche Ergebnisse in der Darstellungsart der Fig. 11. Bei dem Ein- und Ausschaltversuch wird gegenüber dem Bandkern eine merkliche Krümmung festgestellt. Die von der Superpositionstheorie geforderte Unabhängigkeit von τ bei der Darstellung als $f(t/\tau)$ ist auch hier nicht erfüllt, obgleich die Einschaltkurve (Fig. 11 b) sauber logarithmisch verläuft. Für lange Zeiten laufen die Kurven in parallele gerade Linien aus, ähnlich wie bei dem Bandkern. Immerhin

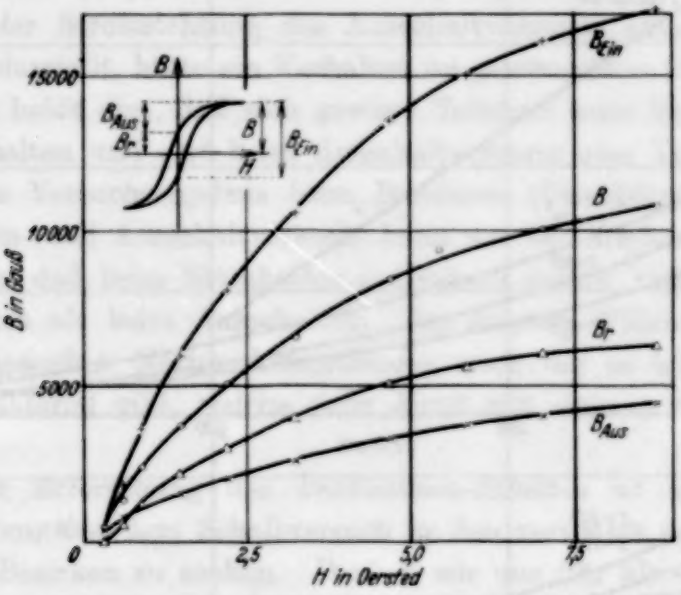


Fig. 10. Feldstärkenabhängigkeit verschiedener Induktionswerte, die bei dem Schaltversuch von Interesse sind.

ist auch die Abweichung von dem Verhalten des Bandkernes sehr deutlich bei der Darstellung der Kurven (in Fig. 11 b) in Abhängigkeit von t. Während die Kurven des Bandkernes zusammenfallen, erhalten wir hier eine Abweichung im Sinne der Erwartungen der Superpositionstheorie Für große Zeiten scheinen jedoch die Kurven auch hier zusammenzulaufen

Es ist möglich, die Kurven zu zerlegen in einen Anteil, der der klassischen Superpositionstheorie entspricht, und einen Anteil, der dem Befund des Bandkernes entspricht. Der zweite Anteil (gestrichelt gezeichnet für $\tau = 37{,}5$) ergibt in unserer Darstellung eine gerade Linie, der Rest (punktiert eingetragen) läßt sich als die Funktion $\beta \ln(1 + t/\tau)$ [entsprechend Gleichung (6)] nachweisen.

Es erweist sich von dem Wert $\beta_E = 10{,}2 \cdot 10^{-3}$ der Anteil $\beta_S = 8{,}9\ 10^{-3}$ als superponierbar. Der Rest $\beta_m = \beta_E - \beta_S = 6{,}3 \cdot 10^{-3}$ wäre die charakteristische magnetische Nachwirkung. Der logarithmisch auslaufende

Teil des Ein- und Ausschaltversuchs ergibt $\beta_{E\,A} = 3{,}1 \cdot 10^{-3}$, also die Hälfte von β_m analog zum Befund bei dem Bandkern. Es ist naheliegend, als Erklärung anzunehmen, daß die Nachwirkung des Massekernes zweierlei Ursachen hat. Die eine ist magnetischer Natur und gehorcht den gleichen Gesetzen wie die an dem Bandkern beobachtete Nachwirkung. Die andere ist eine zusätzliche Erscheinung und gehorcht dem Superpositionsprinzip.

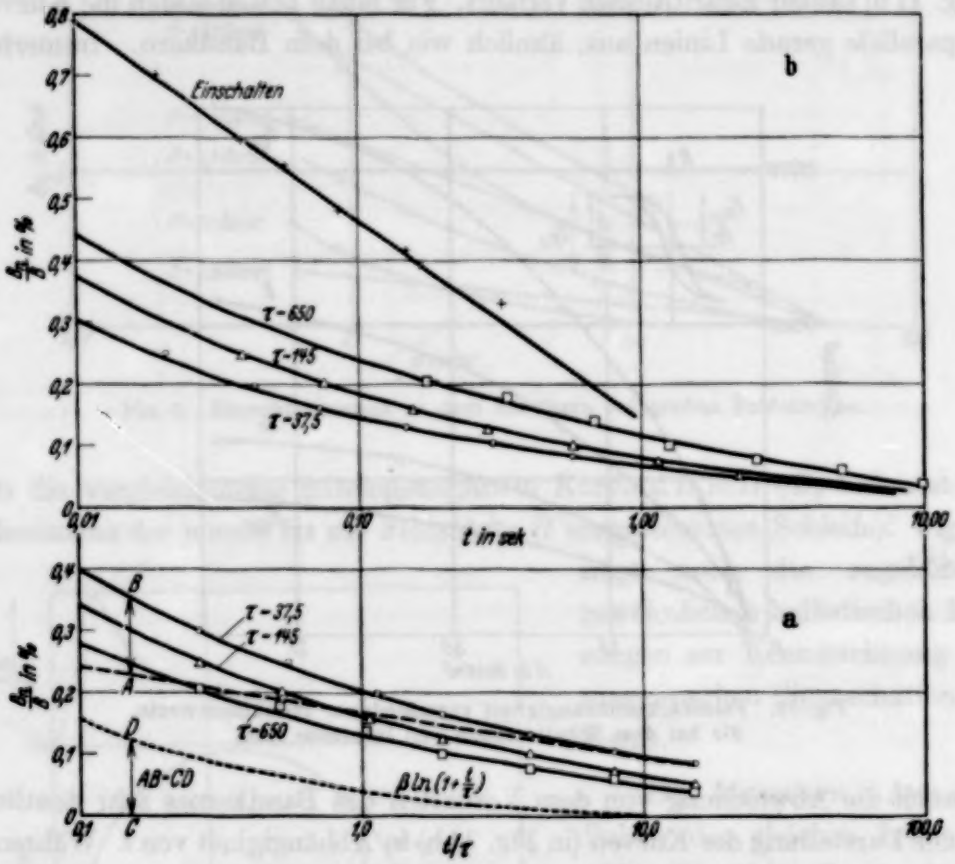


Fig. 11. Schaltversuche an dem Massekern.
a) Ein- und Ausschaltversuch in Abhängigkeit von t/τ.
b) Einschaltversuch, und Ein- und Ausschaltversuch in Abhängigkeit von t.

Vielleicht hat sie ihre Ursache in einer elastischen Nachwirkung des Isolationsmaterials und macht sich durch die elastomagnetische Kopplung bei der magnetischen Beobachtung bemerkbar.

V. Deutung des an dem Bandkern ausgeführten Schaltversuchs.

Die Abweichung von der Superpositionstheorie. Bei dem Vergleich des Einschaltversuchs mit dem Wechselstromversuch, wobei eine Übereinstimmung der β-Werte bis auf den Faktor 2 erreicht wurde, schien die klassische Nachwirkungstheorie ungefähr richtig zu sein. Der eigenartige

Befund des Ein- und Ausschaltversuchs läßt sich aber nicht mit dem Bild erklären, welches in der Nachwirkungstheorie gebraucht wird: die Hypothese der Superponierbarkeit muß aufgegeben werden. Im Gegensatz zu den Eigenschaften des Schemas für die dielektrische Nachwirkung (Fig. 1a) müssen wir erklären können, *in welcher Weise eine langzeitige Verzögerung nach dem Ausschalten angeregt werden kann durch den kurzzeitigen Einschaltvorgang.* Dies wäre möglich durch die formale Einführung eines nichtlinearen Elementes im elektrischen Schaltbild. Es müßten z. B. statt der Widerstände Gleichrichter gedacht werden. Diejenige Sorte von Gleichrichtern, welche bei der Stromrichtung des Ausschaltvorgangs einen vergrößerten Widerstand darstellt, hätte ein Verhalten im gewünschten Sinne zur Folge. Physikalisch heißt dies, daß sich gewisse Teilchen beim Einschalten trägheitslos verhalten und erst beim Ausschaltvorgang eine Verzögerung aufweisen. Das Versuchsergebnis beim Bandkern (Unabhängigkeit von der Zeit beim Ein- und Ausschaltversuch) kann nur beschrieben werden durch die Annahme, daß beim Einschalten individuell *andere Teilchen dem Felde verzögert folgen* als beim Ausschalten. Im krassen Widerspruch zu dem Bild der klassischen Nachwirkungstheorie, nach der es lokalisierte Fehlstellen im Material gibt, welche *jeder Kraft* mit einer gewissen Trägheit nachgeben.

Seit der Erforschung des Barkhausen-Effektes ist es naheliegend, die Verzögerung bei dem Schaltversuch in den verspätet nachspringenden Barkhausen-Bezirken zu suchen. Denken wir uns (für kleine Feldstärken) in das sich reversibel verhaltende magnetisch elastische Grundmaterial einzelne Bezirke eingeschlossen, welche eine individuelle Koerzitivkraft haben und deren Magnetisierung durch eine Rechteckschleife darzustellen sei. Wird ein Teilchen bei dem Einschalten des Meßfeldes gerade knapp bis zur Koerzitivkraft vormagnetisiert, so wird es aus verschiedenen Gründen (thermische Schwankungen, lokale Wirbelströme) eintreten können, daß der Barkhausen-Sprung erst nach einer gewissen endlichen Zeit abläuft. Es ist in diesem Bild ohne weiteres klar, daß im allgemeinen bei einem Ein- und Ausschaltversuch *ein* Bezirk *entweder beim Ein- oder beim Ausschalten* springen wird.

Eine Zurückführung der Nachwirkung auf Barkhausen-Sprünge erklärt automatisch die von uns beobachtete Eigenschaft der Nichtsuperponierbarkeit und der Unabhängigkeit der Ausschaltverzögerung von der Einschaltzeit.

Die Beschreibung des Schaltversuchs auf Grund eines Hysteresemodells. Will man die Hystereseerscheinungen auf eine Überlagerung von elementaren

rechteckartigen Schleifen zurückführen und damit die Rayleighsche Beziehung erklären, sowie auch die Abhängigkeit der Rayleighschen Hysteresekonstante von der Vormagnetisierung[1]), so muß folgendes angenommen werden: 1. Die Breite der elementaren Schleifen hat eine bestimmte Häufigkeitsverteilung, wobei auch Schleifen mit der Breite Null vorkommen. 2. Die Elementarschleifen sind mit einer Vormagnetisierung behaftet zu denken. Es kommen Vormagnetisierungen vor von $H = 0$ bis zu $H > H_c$, sonst wäre der Flächeninhalt stark vormagnetisierter Zyklen[1]) nicht zu verstehen. Es ist leicht einzusehen (siehe noch weiter unten), daß für kleine Felder die Verteilungskurve über die Koerzitivkräfte a, sowie über die Vormagnetisierungen b eine horizontale Anfangsneigung haben muß; sonst läßt sich das Rayleighsche Gesetz nicht erklären. Aus diesem ersten Ansatz für eine Statistik der hystereseerzeugenden Bezirke können quantitative Schlüsse gezogen werden hinsichtlich der Anzahl der Bezirke, welche bei einem Schaltversuch gerade zum Umklappen gelangen[2]).

Zweckmäßigerweise kann die Anzahl gleichgroß gedachter Bezirke in Abhängigkeit der Größen a und b als Fläche aufgetragen gedacht werden, wobei in der a—b-Ebene jeder Punkt einen Bezirk darstellt, charakterisiert durch Koerzitivkraft a und Vormagnetisierung b. Es gibt zwei verschiedene Arten von Bezirken (vgl. Fig. 12a), solche, die stark vormagnetisiert sind, $b > a$, so daß sie im feldfreien Zustand eine eindeutige Magnetisierungsrichtung besitzen, und solche, die schwach vormagnetisiert sind, $b < a$, deren Richtung bei $H = 0$ von der Vorgeschichte abhängt. Bei einer zyklischen Magnetisierung trägt offenbar nur die zweite Art zur Remanenz bei. Die erste Art verursacht nur eine Hysterese. Bei der Darstellung der Bezirke in der a—b-Ebene (Fig. 12b) soll die Richtung der jeweiligen Magnetisierung durch die Richtung der Schraffur angedeutet werden. Alle Bezirke, die zwischen der Ordinatenachse und der 45°-Linie abgebildet werden, gehören zur ersten Art (gleichbleibende Schraffur). Im entmagnetisierten Zustand ist im Gebiet $b < a$ die Richtung undefiniert. In Fig. 12b sind die drei Zustände bei dem zyklischen Schaltversuch (wie er auch ausgeführt wurde) mit kommutiertem Strom ($H = -H_1$, $H = O$, $H = +H_1$) angedeutet. Wenn (für kleine Feldstärken) die Häufigkeit unabhängig von der Stelle in der Ebene ist, so wächst die Anzahl der sich betätigenden Bezirke mit der Fläche, also mit H^2. Da die mittlere Schleifenbreite auch mit H proportional wächst, folgt unmittelbar die kubische Abhängigkeit

[1]) R. Goldschmidt, ZS. f. techn. Phys. **11**, 454, 1930. — [2]) Das Zustandekommen der folgenden Beschreibung verdanke ich einer Diskussion mit Herrn Prof. R. Becker.

der Verlustfläche von der Feldaussteuerung entsprechend der Rayleigh-schen Beziehung. Die Anzahl der Bezirke, die zur Remanenz beitragen, liegt im Viereck $OBCD$, woraus der ebenfalls durch den Rayleigh-Ansatz bekannte quadratische Anstieg der Remanenz mit der Feldstärke folgt.

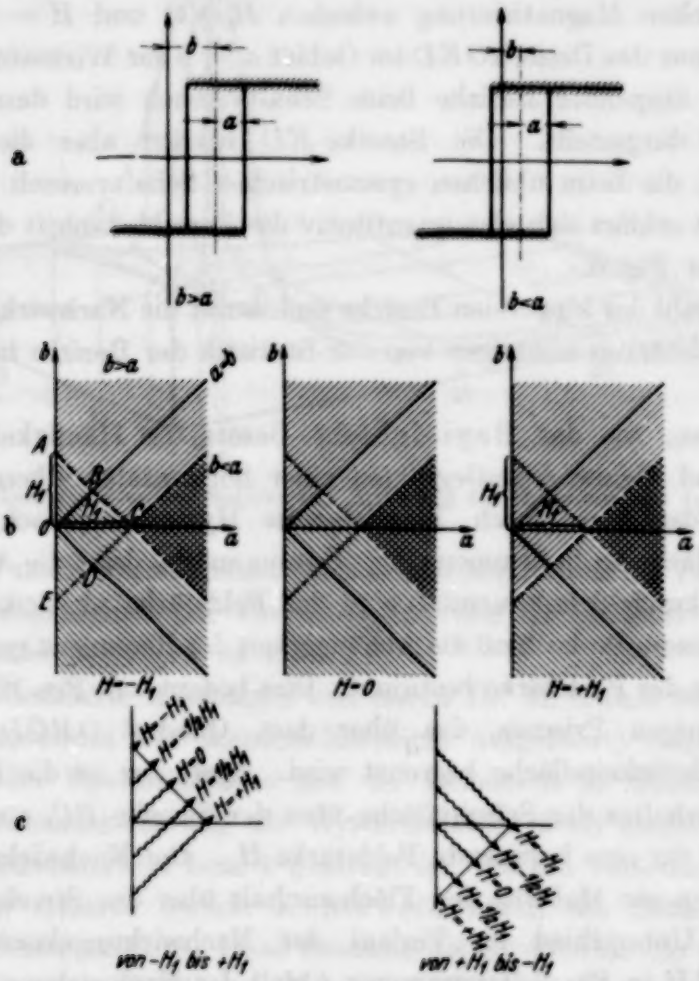


Fig. 12. Schema zur Deutung der Hysterese und der Nachwirkung für kleine Feldstärken durch elementare Rechteckschleifen.
a) 2 Grundtypen der mit Vormagnetisierung behafteten Schleifen.
b) Veränderung der Magnetisierungsrichtung der Bezirke bei zyklischer Ummagnetisierung bei Darstellung in der „a—b-Ebene".
c) Verschiebung der Front der umklappenden Bezirke.

Bemerkenswert sind die Aussagen unseres Schemas hinsichtlich der Anzahl der gerade springenden Bezirke. Es ist leicht zu sehen, daß bei jeder Feldstärke andere Bezirke labil werden. In Fig. 12c ist dargestellt das Fortschreiten der Front der kippenden Bezirke in der a—b-Ebene bei allmählicher Feldstärkenänderung zwischen $-H_1$ und $+H_1$. Die Anzahl der springenden Bezirke wächst offenbar linear mit der Feldstärke. Bei $H = O$ (Ausschalten) erhält man die halbe Anzahl (Strecke OB), als

wenn man das Feld $H = +H_1$ (Strecke EC) einschaltet. Dies entspricht aber unserem experimentellen Befund (Fig. 5), der uns zunächst im Rahmen der klassischen Nachwirkungsvorstellungen unerwartet und unerklärlich zu sein schien. Auch ist es auf Grund der Fig. 12 klar, daß bei Ausführung einer zyklischen Magnetisierung zwischen $H = O$ und $H = +H_1$ (ohne Umpolung) nur das Dreieck OED im Gebiet $a < b$ zur Wirksamkeit kommt. Die Anzahl kippender Bezirke beim Schaltversuch wird dann durch die Strecke ED dargestellt. Die Strecke ED beträgt aber die Hälfte der Strecke CE, die beim üblichen symmetrischen Schaltversuch zur Geltung kam. Damit erklärt sich also quantitativ die Verschiedenheit der Kurven a und b in der Fig. 6.

Die Anzahl der kippenden Bezirke und damit die Nachwirkung wird bei höheren Feldstärken abhängen von der Statistik der Bezirke in der ganzen a—b-Ebene.

Genau so, wie das Rayleighsche Gesetz die Häufigkeitsfläche für kleines a und kleines b festlegte (zu einer horizontalen Ebene), muß für größere Feldstärken durch hinreichende Hysteresebeobachtungen die Häufigkeitsfläche zu bestimmen sein. Daraus müßte dann die Abhängigkeit des Nachwirkungs-Schaltversuchs von der Feldstärke abzuleiten sein. Es wurde für unsere Probe bloß die Abhängigkeit der Remanenz symmetrischer Schleifen von der Feldstärke bestimmt. Dies bedeutet in Fig. 12 den Rauminhalt desjenigen Prismas, das über dem Quadrat $OBCD$ steht und durch die Häufigkeitsfläche begrenzt wird. Einfacher ist die Bestimmung des Flächeninhaltes der Schnittfläche über der Strecke BC, aus der Größe von $\mathrm{d}B_r/\mathrm{d}H$ für eine bestimmte Feldstärke H_1. Der Nachwirkungsversuch ergibt dagegen ein Maß für den Flächeninhalt über der Strecke AC. Der wesentliche Unterschied im Verlauf der Nachwirkungskurve und der Kurve $\mathrm{d}B_r/\mathrm{d}H$ in Fig. 9 (langsamerer Abfall der Nachwirkung), kann also dadurch erklärt werden, daß bei großem H auf BC weniger Bezirke liegen als auf AB. Dies heißt, daß es wenige Bezirke großer Koerzitivkraft (und kleiner Vormagnetisierung) gibt, aber verhältnismäßig viele Bezirke kleiner Koerzitivkraft und großer Vormagnetisierung.

In Fig. 13 ist das Verteilungsgebirge dargestellt (nur der Teil $b > 0$). Die Funktion wurde so gezeichnet, daß sowohl die Nachwirkung wie die $\mathrm{d}B_r/\mathrm{d}H$-Kurve der Fig. 9 richtig wiedergegeben wird. Die experimentellen Kurven legen zwar die gesuchte Funktion nicht quantitativ ausreichend fest, aus Kontinuitätsgründen läßt sich aber der Verlauf einigermaßen richtig zeichnen. Die Fläche ist mit Hilfe von Schnittkurven mit Ebenen $a = \text{const}$ und $b = \text{const}$ perspektivisch dargestellt.

Die schon erwähnte charakteristische Eigenschaft der Funktion ist der langsame Abfall des Plateaus (das bei $a \approx 0$, $b \approx 0$ das Rayleigh-Gebiet darstellt) für steigendes b bei kleinem a. Dagegen tritt bei steigendem a

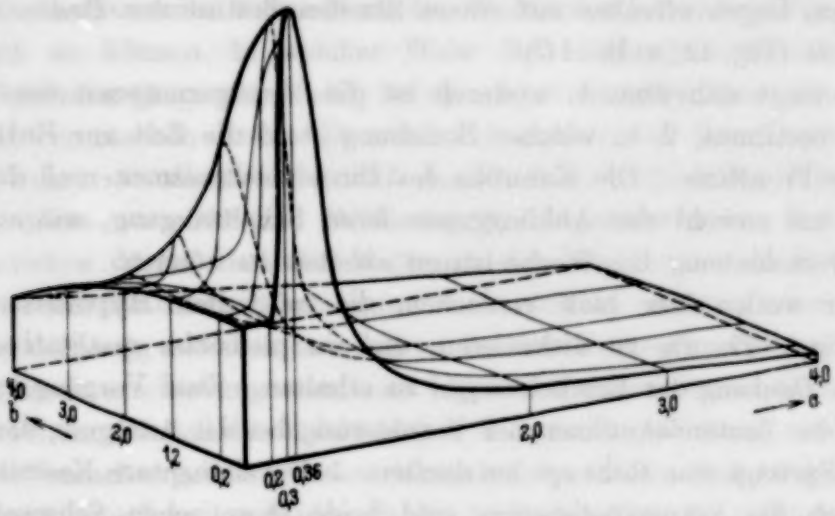


Fig. 13. Verteilungsfunktion der Bezirke zur Erklärung der Hysterese und der Nachwirkung des Bandkernes.

für kleines b nach Überschreiten eines hohen Maximums ein rascher Abfall ein. Diese Eigenschaft der Verteilungsfunktion ist qualitativ auch allein aus *Hysteresebeobachtungen* zu erwarten.

Unveröffentlichte Messungen von Herrn Dr. H. Kühlewein (im Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns ausgeführt) zeigen, daß bei Auftragung der Hystereseфläche und der Remanenz in Abhängigkeit von der Feldstärkenaussteuerung die Hystereseфläche noch merklich ansteigt, wenn der Remanenzwert bereits gesättigt ist. Diesen weiteren Anstieg der Verlustfläche erklärte bereits Kühlewein durch die Betätigung stark vormagnetisierter Gebiete. Diese Erscheinung ist offenbar die unmittelbare Folge des Umstandes, daß unser Gebirge in Fig. 13 in Richtung der b-Achse langsamer abfällt als in Richtung der a-Achse[1]).

Ursache der Verzögerung. Schaltversuch und Wechselstromversuch. Zur Erklärung der qualitativen Eigenschaften und auch einiger quantitativer Ergebnisse des Schaltversuchs haben wir nur wenig Annahmen über die physikalische Natur der Verzögerungserscheinung machen müssen.

[1]) Das hier vorgeschlagene Modell zur Behandlung der Hysterese und der Nachwirkung mit Hilfe von Teilchen, die im Material eingeschlossen und durch vormagnetisierte Rechteckschleifen gekennzeichnet sind, haben wir nur formal eingeführt. Die Vormagnetisierung b braucht nicht ein wahres inneres „Streufeld" zu sein. Es führen die „Wandverschiebungsprozesse", die von R. Becker (Phys. ZS. **33**, 905, 1932) behandelt worden sind, auch auf scheinbar vormagnetisierte Schleifen, falls die Bewegung der Wand mit Hysterese behaftet ist.

Als für die Größe des Effektes maßgebend betrachteten wir die Anzahl derjenigen Bezirke, welche knapp bis zum Umklappen vormagnetisiert sind. Die Bezirke, welche eine endliche und beobachtbare Zeit zum Umklappen brauchen, liegen offenbar auf einem Streifen bestimmter Breite auf der Frontlinie (Fig. 12, z. B. AC).

Es fragt sich nun, 1. wodurch ist die Verzögerungszeit des Einzelbezirks bestimmt, 2. in welcher Beziehung steht die Zeit zur Entfernung von der Frontlinie. Die Kenntnis des Einzelmechanismus muß dann genügen, um sowohl das Abklinggesetz beim Schaltvorgang, wie auch die Phasenverschiebung bei Wechselstrom ableiten zu können.

Wir wollen hier bloß versuchen, die möglichen Hypothesen einer zukünftigen Theorie zu diskutieren, um ein plausibles qualitatives Bild für eine Deutung der Erscheinungen zu erhalten. Zwei Vorgänge sind es, die für das Zustandekommen der Verzögerung bei der Anregung der Barkhausen-Sprünge eine Rolle spielen dürften. 1. Die elementare Koerzitivkraft und auch die Vormagnetisierung sind beide thermischen Schwankungen unterworfen. Infolgedessen treten bei eingeschaltetem Feld nach einer bestimmten vorgegebenen Wartezeit noch stellenweise Ummagnetisierungen mit endlicher Wahrscheinlichkeit auf. 2. Der Ablauf des eingeleiteten Barkhausen-Sprunges wird durch die bremsende Wirkung lokaler Wirbelströme verzögert. Der Schaltversuch läßt sich allein durch die *Schwankungshypothese* deuten (ohne Berücksichtigung der Wirbelströme). Diejenigen Bezirke, welche zur Verzögerung Anlaß geben, liegen alle jenseits der Frontlinie. Wenn einmal die Summe der äußeren Feldstärke H und der Vormagnetisierung b den Wert der Koerzitivkraft a eines Bezirks erreicht hat, tritt der Sprung auf. Die erforderliche Wartezeit nimmt (entsprechend der abnehmenden Anregungswahrscheinlichkeit) mit der Entfernung von der Frontlinie zu. Die Annahme der Schwankungshypothese als einziger Nachwirkungsursache versagt aber zur Erklärung des Wechselstromversuchs. Infolge der Schwankungserscheinungen ist zwar eine Frequenzabhängigkeit des Hystereseverlustes zu erwarten, aber in dem Sinne, daß mit abnehmender Frequenz der Verlust monoton zunimmt. Bei quasistatischer Ummagnetisierung ist der größte Verlust zu erwarten, weil auch die am ungünstigsten gelegenen Bezirke einmal angeregt werden.

Experimentell wird dagegen (siehe oben) ein weitgehend frequenzunabhängiger Verlust pro Periode beobachtet, der aber bei quasistatischer Beobachtung nicht auftritt. Aus diesem Grunde scheint für die Nachwirkung die Behandlung der Wirbelstromvorgänge bei der Anregung der Barkhausen-Sprünge von Wichtigkeit zu sein. Es ist qualitativ klar, daß diese

Art von Wirbelstromverlusten eine neue zusätzliche Verlustkomponente für den Wechselstromversuch bedeutet, die nicht in den Wirbelstromverlust erfaßt ist, welche aus der pauschalen Permeabilität berechnet werden kann.

Eine rechnerische Behandlung des Problems wäre notwendig, um entscheiden zu können, in welcher Weise Schwankungserscheinungen und Wirbelstromvorgänge gleichzeitig für die experimentellen Tatsachen verantwortlich zu machen sind. Es scheint uns aber auf Grund qualitativer Erwägungen *unwahrscheinlich*, daß die Berücksichtigung *der Wirbelstromeffekte allein* ausreicht zur Erklärung des logarithmischen Zeitgesetzes. Insbesondere dürfte auch das Auftreten der sehr langsamen Änderungen kaum anders als durch Schwankungserscheinungen erklärt werden können. Die Verknüpfung zwischen dem β-Wert des Schaltversuchs und der Wechselstromphasenverschiebung ε erscheint hier nicht so einfach und übersichtlich, wie es bei dem Modell der dielektrischen linearen Nachwirkung der Fall war. Unsere Versuchsergebnisse lassen immerhin vermuten, daß auch hier eine Beziehung zwischen den beiden Zahlen vorhanden ist, die nicht wesentlich von den Erwartungen der klassischen Theorie abweicht. Man kann vielleicht das Vorhandensein der Verknüpfung zwischen β und ε folgendermaßen einsehen: Die Zahl β ist ein Maß dafür, wie viele Bezirke bei einer bestimmten Zeitgrößenordnung T während der Ver-*e*-fachung der Beobachtungszeit zum Umklappen kommen. Diese Bezirke stellen einen Streifen in unserer *a*—*b*-Ebene dar. Bei Ausführung des Wechselstromversuchs mit Feldstärkenamplitude = Schaltfeldstärke und einer Periodendauer, welche unserer Größenordnung T der Wartezeit entspricht, werden in der Hauptsache die *gleichen Bezirke* vom Wechselstrom gerade knapp angeregt werden und erfahren demzufolge eine starke (verlusterzeugende) Wirbelstrombremsung. (Wesentlich ungünstiger gelegene Bezirke werden gar nicht angeregt, die zu günstig gelegenen folgen momentan und tragen nur unwesentlich zur Verzögerung bei.) Somit erscheint es plausibel, daß ein und dieselbe charakteristische Zahl: die Anzahl der Bezirke mit bestimmter Zeitkonstante, sowohl für den Schaltversuch wie auch für den Wechselstromversuch maßgebend ist.

Diese Analogie mit der Theorie der dielektrischen Nachwirkung dürfte auch für die Erklärung der *Frequenzabhängigkeit der Permeabilität* (Teil III) maßgebend sein. Diese Erscheinung bringt zum Ausdruck, daß ein Teil der Permeabilität durch den Induktionsbetrag der Barkhausen-Sprünge hervorgerufen ist. Während bei Änderung der Frequenz immer individuell andere Bezirke für die Phasenverschiebung maßgebend werden, kommt für die Permeabilität die Summe aller angeregten Bezirke zur Geltung. Je höher

die Frequenz ist, um so weniger Bezirke kommen zur Anregung, folglich nimmt die Permeabilität mit steigender Frequenz ab.

Es sei noch bemerkt, daß die sogenannten *Auffrischungseffekte*[1]) (temporäre Erhöhung der reversiblen Permeabilität bei Schaltvorgängen) vermutlich auch mit den hier behandelten Vorgängen zusammenhängen. Nimmt man an, daß den Barkhausen-Bezirken auch eine bestimmte *reversible* Permeabilität zukommt, welche unmittelbar vor dem Sprung höher ist als nachher, so folgt zwanglos, daß nach jedem Schaltvorgang eine Erhöhung der Permeabilität auftritt, die allmählich wieder abklingt. Während der Induktionsänderung findet eine Verarmung an sprungbereiten Bezirken statt und die erhöhte Permeabilität nähert sich wieder dem stabilen Ruhewert.

Zusammenfassung.

Zur Klärung der Hypothese, daß die von Jordan eingeführte Wechselstromverlustkomponente auf magnetischer Nachwirkung beruht, wird versuchsweise eine formale Analogie mit der dielektrischen Nachwirkung angenommen. Zur Prüfung der Annahme dienen drei Versuche: 1. Messung der Frequenzabhängigkeit der Permeabilität, 2. Beobachtung der Verzögerung der Induktion beim Einschaltversuch, 3. dieselbe Beobachtung beim Ein- und Ausschaltversuch. Der erste und der zweite Versuch bestätigen größenordnungsmäßig die Erwartungen der klassischen Theorie. Der Ein- und Ausschaltversuch dagegen steht in schroffem Gegensatz zur formalen Theorie. Der Befund (gewonnen an einem Bandkern aus einer FeNi-Legierung), daß die Verzögerung bei dem Ausschalten unabhängig von der Einschaltzeit ist, beweist vielmehr, daß das Superpositionsprinzip bei der magnetischen Nachwirkung nicht zulässig ist.

Zur Deutung der Schaltversuche wird angenommen, daß die Nachwirkung durch das allmähliche Umklappen von Barkhausen-Bezirken bedingt sei. Die Statistik der umklappenden Bezirke kann so gewählt werden, daß die Feldstärkenabhängigkeiten sowohl der Hysterese wie der Nachwirkungserscheinungen des Schaltversuchs zwanglos erklärt werden können.

Die quantitative Verknüpfung der Verzögerungsfunktion unseres Schaltversuchs mit der Jordanschen Verlustkomponente ist noch nicht geklärt. Hierzu müßten rechnerisch berücksichtigt werden die thermischen Schwankungen und die lokalen Wirbelströme, welche bei den Barkhausen-Sprüngen auftreten.

[1]) Siehe z. B. H. Atorf, ZS. f. Phys. **76**, 513, 1932.

Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung.[1])

Von **M. Ackemann** in Göttingen.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1935.)

Bei Untersuchungen der kosmischen Ultrastrahlung mit zwei nebeneinanderliegenden Geiger-Müllerschen Zählrohren wurde ein Sekundäreffekt beobachtet, der im folgenden mitgeteilt werden soll. Bemerkungen über Zählrohre und Apparaturen sowie über einige in Vorversuchen erzielte Ergebnisse sollen vorangestellt werden.

Überblick über die Literatur.

Eine systematische n-fach-Koinzidenz erhält man bekanntlich nur dann, wenn entweder durch alle Rohre ein und dasselbe ionisierende Teilchen fliegt oder durch die n Rohre mindestens je ein Teilchen zur gleichen Zeit. Der zweite Fall kann z. B. dann vorliegen, wenn Gabelstrahlen oder die sogenannten Schauer auftreten. Im Fall 1 wollen wir kurz von Koinzidenzen erster Art und im anderen Falle entsprechend von solchen zweiter Art reden.

Koinzidenzmessungen sind in letzter Zeit besonders häufig mit dem Ziel ausgeführt worden, Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung zu untersuchen. Einige Veröffentlichungen auf diesem Gebiete, mit denen die vorliegende Arbeit in Zusammenhang steht, sollen zunächst besprochen werden.

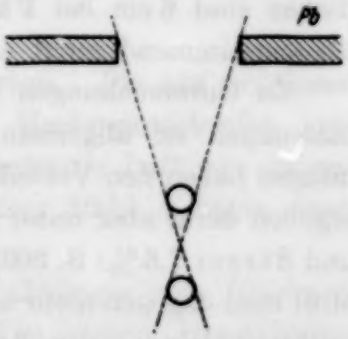


Fig. 1. Anordnung von Johnson und Street zur Messung von Sekundäreffekten in Blei.

Thomas H. Johnson und J. C. Street[2]) haben unter anderem eine Anordnung getroffen, die es gestattet, die in einem Absorber erzeugten Sekundärstrahlungen zu messen, ohne daß die Zahl der Koinzidenzen erster Art verändert wird, wenn man den Absorber anbringt. Wie aus der schematisierten Fig. 1 ersichtlich ist, bringen sie über zwei in einer vertikalen Ebene befindlichen Zählrohren Blei so an, daß es sich außerhalb der inneren Rohrtangenten befindet. Die Zunahme, die sie beim Messen mit Blei bekommen, beträgt 7,6% gegenüber den ohne Absorber gewonnenen Werten; diese Differenz muß den im Blei erzeugten Sekundärstrahlungen zugeschrieben

[1]) Hierüber erschienen bereits kurze Notizen in Naturwissensch. von J. N. Hummel und dem Verfasser, Naturwissensch. **22**, 169, 1934. — [2]) Thomas H. Johnson u. J. C. Street, Phys. Rev. **40**, 638, 1932; **42**, 142, 1932.

werden. Erwin Fünfer[1]) ordnet vier Zählrohre dicht nebeneinander an, über die in größerem Abstande ein fünftes gebracht wird; über das Ganze wird dann ein Absorber gepackt — z. B. auch Blei. In ähnlicher Weise sind von Fünfer und Bruno Rossi[2]) (Fig. 2) auch Dreifach-Koinzidenzen untersucht worden. Diese beiden Autoren geben aufgenommene Kurven wieder, bei denen die Koinzidenzzahlen in Abhängigkeit von der Absorberdicke aufgetragen sind (zwei der von E. Fünfer aufgenommenen Kurven zeigt Fig. 3). Im wesentlichen ist der Kurvenverlauf bei beiden

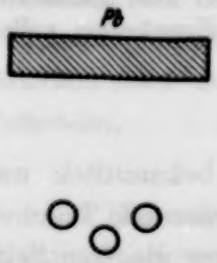


Fig. 2. Koinzidenzanordnung von Bruno Rossi.

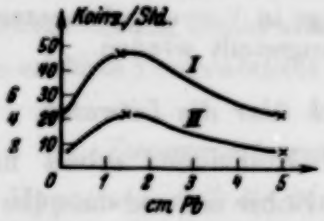


Fig. 3. E. Fünfer: Drei- und Fünffach-Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Bleidicke; die Fünffach-Koinzidenzen stellt die Kurve II dar; zu ihr gehören die kleinen Zahlen der Ordinate.

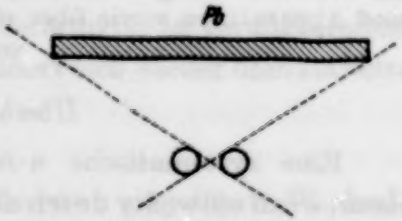


Fig. 4. Anordnung, mit der es gelang, das zweite Maximum aufzufinden.

der gleiche. Die Zunahme der Koinzidenzen beträgt zum Teil erheblich mehr als 100%. Die bei den Messungen verwandten maximalen Absorberdicken sind 6 cm bei Fünfer und 9 cm bei Rossi. Die Kurven gehen übereinstimmend nicht unter ihren Anfangspunkt herab.

Zu Untersuchungen von Sekundäreffekten mit Hilfe von Koinzidenzmessungen sei allgemein folgendes bemerkt: Zweifach-Koinzidenzanordnungen haben den Vorteil größerer Einfachheit in experimenteller Hinsicht, ergeben dafür aber unter Umständen nur kleine Effekte (wie bei Johnson und Street 7,6%; S. 303), wodurch dann lange Meßreihen bedingt werden. Mißt man dagegen mehr als zweifache Koinzidenzen, so bekommt man zwar größere Effekte — zum Teil weit über 100% —, muß aber eine kompliziertere Apparatur in Kauf nehmen. Es schien wünschenswert, mit nur zwei Zählrohren eine Anordnung zu finden, die große Effekte erzielen ließ; Fig. 4 zeigt eine solche Anordnung. Vergleicht man nun Fig. 4 mit Fig. 1, so kann man sagen, daß die Johnson-Street-Anordnung gewissermaßen auf den Kopf gestellt wird. Beide Versuchsanordnungen lassen den Raum, aus dem Koinzidenzen erster Art kommen können, frei von Absorbern. Während

[1]) Erwin Fünfer, ZS. f. Phys. **83**, 92, 1933. — [2]) Bruno Rossi, ebenda **82**, 151, 1933; Bruno Rossi, Helv. Phys. Acta **6**, 440, 1933.

nun aber Johnson und Street schon ohne Blei sehr viele Koinzidenzen bekommen, denen gegenüber die Zunahme bei angebrachtem Absorber prozentual nur sehr wenig ins Gewicht fällt, ist bei der in der Fig. 4 gezeigten Anordnung die Zahl der ohne Panzer gemessenen Koinzidenzen äußerst gering; die Zunahme muß sich prozentual entsprechend stärker bemerkbar machen. Die Richtigkeit der angestellten Überlegungen wird durch die später zu besprechenden Meßergebnisse bestätigt werden. Bei Rossi und Fünfer ist der Abstieg der Kurven hinter dem Maximum nur ein kurzes Stück verfolgt worden; 9 cm maximale Absorberdicke; in der vorliegenden Arbeit ist nun der Kurvenverlauf erheblich weiter — nämlich bis 22 cm Blei — untersucht worden. Die Messungen ergaben in diesem Abschnitt einen unerwarteten Verlauf der Kurve. Hierüber wird noch ausführlicher zu sprechen sein. Für die Koinzidenzmessungen wurden nacheinander zwei Verstärkerapparaturen zusammengestellt und ausprobiert; die eine nach dem von Bothe[1]), die andere nach dem von Hummel[2]) angegebenen Schaltschema.

Die folgenden Ausführungen werden in einige Abschnitte geteilt. Im ersten werden Bemerkungen über Zählrohre und ihren Bau gemacht, im zweiten und dritten werden die Verstärkerapparaturen besprochen und im vierten miteinander verglichen. Anschließend werden die erhaltenen Meßergebnisse mitgeteilt und diskutiert.

Voruntersuchungen.

1. Bemerkungen über Zählrohre und Zählrohrbau. Die aus nahtlosen Metallrohren hergestellten Zähler wurden mit Hartgummistopfen verschlossen, mit Paraffin abgedichtet und mit getrockneter Luft von einigen cm Hg gefüllt. Der Zählrohrdraht — aus blankem Stahl — hatte einen Durchmesser von 0,2 mm.

Die Einsatzspannung erwies sich als linear abhängig vom Gasdruck (Fig. 5). Einige Charakteristiken sind aus der Fig. 6 zu ersehen. Das Arbeiten eines Zählers bezeichnet man meist dann als gut, wenn ein genügend großer Bereich vorhanden ist, in dem die Impulszahl von der angelegten Überspannung unabhängig ist. Man sieht, daß der Bereich, in dem die Stoßzahl nahezu konstant blieb, im vorliegenden Falle etwa 80 bis 120 Volt betrug. Es wurden Untersuchungen über Stopfeneinfluß und spontane Entladungen angestellt. So wurde z. B. ein Rohr gebaut, in dessen Verschlußstopfen

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1929. — [2]) J. N. Hummel, ebenda **70**, 765, 1931.

kleine, in das Innere des Zählers ragende Messingstifte eingesetzt wurden. Zu dieser Bauart hatte folgende Überlegung geführt: Das elektrische Feld im Rohrinnern wird an den Enden stets etwas verzerrt sein; man kann das in erster Linie wohl auf ein durch Aufladungen der Stopfen bedingtes

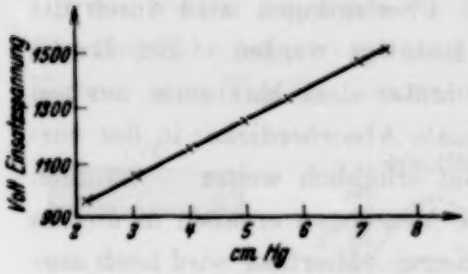


Fig. 5. Abhängigkeit der Einsatzspannung vom Gasdruck.

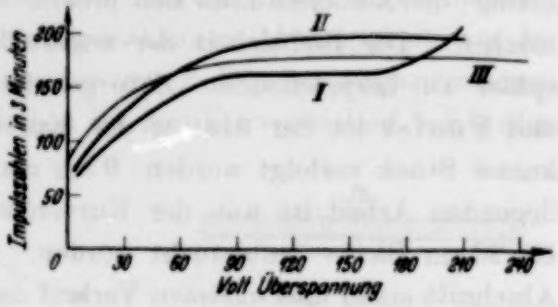


Fig. 6. Charakteristiken von Zählrohren verschiedener Bauart.

Zusatzfeld zurückführen [J. N. Hummel[1])]. Es sollte versucht werden, die Verzerrung des Feldes durch Einfügen der Stifte etwas herabzusetzen, wodurch ein besseres Arbeiten des Zählers erreicht werden sollte. Mit dem so gebauten Rohr konnte eine gute Charakteristik aufgenommen werden (Kurve III der Fig. 6). Ein Zählrohr in einem Glasmantel [siehe auch Werner Schulze[2])] ergab eine ziemlich schlechte Charakteristik; auch ein an den Enden umgebogenes und abgerundetes Rohr in einer Glashülle arbeitete nicht gut (Fig. 7 zeigt schematisch ein solches Rohr). Schließlich wurde in die Innenwand eines Rohres ein tiefes Gewinde eingeschnitten, wodurch eine möglicherweise vorhandene Spitzenwirkung der Wand beim Arbeiten des Zählrohres absichtlich verstärkt werden sollte; das Rohr arbeitete überraschenderweise nicht schlecht. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Beschaffenheit der Innenwand für das Arbeiten eines Zählrohres nicht von so großer Bedeutung ist, wie das bisweilen wohl angenommen wurde.

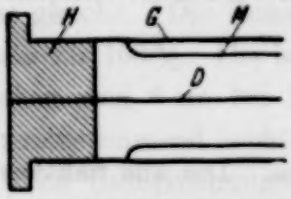


Fig. 7. Zählrohr im Glasmantel. G = Glas-, M = Metallrohr, D = Draht, H = Hartgummistopfen.

Für die Hauptmeßreihen wurden acht Rohre gleicher Dimension und Bauart angefertigt; sie hatten eine innere Länge von 10 cm, einen inneren Durchmesser von 2,6 cm und eine Rohrwandstärke von 0,1 cm; geschnitten waren die Zähler aus einem nahtlosen Messingrohr. Von diesen acht Zählrohren wurden zunächst vier zusammengebaut und untersucht. Die Größe

[1]) J. N. Hummel, Phys. ZS. **34**, 331, 1933. — [2]) Werner Schulze, ZS. f. Phys. **78**, 92, 1932.

der täglich bestimmten Einsatzspannungen zeigt Fig. 8 (Kurvenschar I). Nach einigen Tagen wurden die Rohre wieder geöffnet, außen an den Abdichtungsstellen mit Schmirgel aufgerauht, gereinigt und erneut verschlossen. Jetzt war der Anstieg der Einsatzspannungen zwar nicht verschwunden,

Fig. 8. Einsatzspannungen als Funktion der Zeit. (Die Zählrohre sind verschiedenartig abgedichtet.)

aber doch viel weniger stark ausgeprägt (Kurvenschar II der Fig. 8). Offensichtlich haftet also das Paraffin nicht genügend an glatten Metallflächen.

Christoph und Hanle[1]) publizierten Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit von Zählrohrimpulszahlen. Bei den Messungen der vorliegenden Arbeit wurde beobachtet, daß die Einsatzspannung mit der Temperatur im Laboratorium schwankte. Um diese Abhängigkeit quantitativ zu erfassen, wurde die Einsatzspannung eines Zählrohres bei verschiedenen Zimmertemperaturen systematisch bestimmt. Fig. 9 zeigt die aufgenommene Kurve. Demnach betrug die Erhöhung der Einsatzspannung etwa 1 Volt pro Grad Celsius. Durch alleiniges Abkühlen des Zählrohres konnte gezeigt werden, daß die Temperatur des Rohres und nicht die der Hochohmwiderstände oder der sonstigen Apparaturteile bestimmend für die Höhe der Einsatzspannung war. Es kann wohl als sicher angenommen werden, daß die Temperatur des Füllgases und nicht die des Metallzylinders die Höhe der Einsatzspannung bestimmt. Dann würde das experimentelle Ergebnis besagen, daß die Einsatzspannung eines Zählrohres einerseits der Gastemperatur (Fig. 9) und andererseits dessen Druck (Fig. 5) proportional ist. Dann gilt auch $p = \text{const} \cdot T$; die Höhe der Einsatzspannung

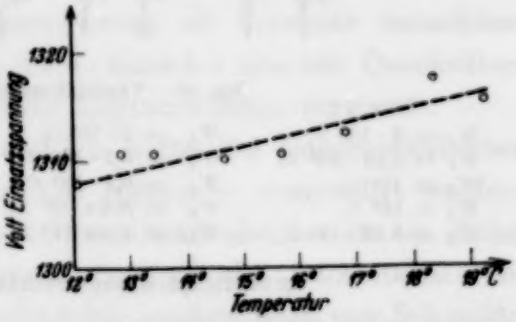


Fig. 9. Einsatzspannung als Funktion der Zimmertemperatur.

[1]) W. Christoph u. W. Hanle, Phys. ZS. **34**, 641, 1933.

hängt nicht allein von der Zahl der im Zähler vorhandenen Gasmoleküle — also nicht allein von der Dichte — ab, sondern von p bzw. T. Die Kurve der Fig. 9 ist mit einem Zählrohr aufgenommen worden, das vollständig in Glas eingeschmolzen war. Mit Paraffin abgedichtete Zähler wurden schon bei Temperaturänderungen von nur wenigen Grad undicht.

2. Die Bothesche Schaltung. Für die Koinzidenzmessungen wurde zunächst eine Verstärkerschaltung nach dem Prinzip von Bothe[1]) — jedoch

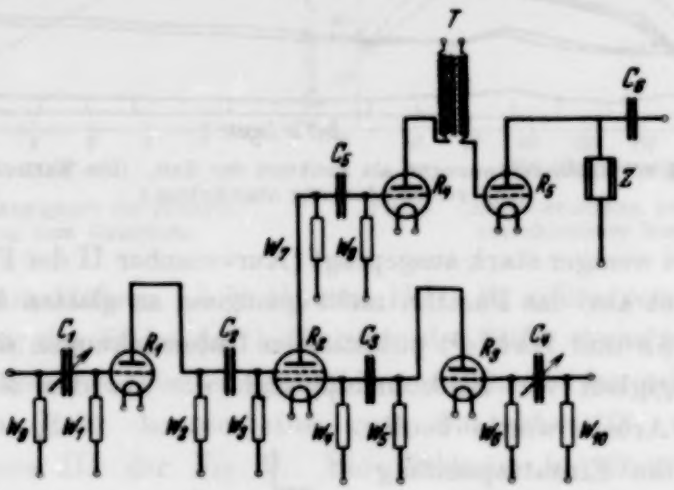


Fig. 10. Verstärkerschaltung nach Bothe.

$W_1 = 2 \cdot 10^6\ \Omega$,	$W_6 = 2 \cdot 10^6\ \Omega$,	$C_1 = 30$ cm,	$R_1 =$ RE 084,
$W_2 = 0{,}01 \cdot 10^6\ \Omega$,	$W_7 = 0{,}2 \cdot 10^6\ \Omega$,	$C_2 = 2000$ cm,	$R_2 =$ RES 044,
$W_3 = 10^6\ \Omega$,	$W_8 = 0{,}1 \cdot 10^6\ \Omega$,	$C_3 = 2000$ cm,	$R_3 =$ RE 084,
$W_4 = 10^6\ \Omega$,	$W_9 =$ etwa $10^9\ \Omega$,	$C_4 = 30$ cm,	$R_4 =$ TKD,
$W_5 = 0{,}02 \cdot 10^6\ \Omega$,	$W_{10} =$ etwa $10^9\ \Omega$,	$C_5 = 5000$ cm,	$R_5 =$ Thyratron,
		$C_6 = 10000$ cm,	

$Z =$ Telephongesprächszähler, $T =$ Transformator.

mit einigen Änderungen — verwandt. Ihr Funktionieren beruht bekanntlich auf dem Arbeiten der Zweigitterröhre. Die Stöße beider Zähler werden je auf ein Gitter der Doppelgitterröhre übertragen; deren Gittervorspannungen sind so gewählt, daß sie nur einen Stromstoß gibt, wenn beide Gitter gleichzeitig aufgeladen werden, d. h. aber bei einer Koinzidenz. Nach längeren Versuchen mit der Apparatur zu dem Zweck, ein möglichst hohes Auflösungsvermögen zu bekommen, ergab sich die endgültige Schaltung, mit der quantitative Messungen gemacht wurden; Fig. 10 zeigt die Schaltskizze. Man sieht, daß vor allem die Widerstände recht klein gewählt waren.

Zum Arbeiten der Apparatur sei folgendes bemerkt: Bei hohen Anodenspannungen der beiden Eingangsröhren (RE 084) läuft man Gefahr, daß

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1929.

Einzelimpulse von der Doppelgitterröhre fälschlich als Koinzidenzen angezeigt werden; bei kleinen Anodenspannungen der RE 084 kann es dagegen vorkommen, daß infolge zu geringer Verstärkung der beiden (gleichzeitig erfolgenden) Einzelimpulse wirkliche Koinzidenzen nicht registriert werden. Es ist wünschenswert, daß man einen weiten Bereich hat zwischen den Werten der Anodenspannungen, bei denen Einzelimpulse gerade nicht mehr und Koinzidenzen gerade noch alle angezeigt werden. Dieser Bereich betrug in der vorliegenden Schaltung etwa 80 Volt. Gearbeitet wurde dann bei einem Mittelwert mit großem Sicherheitskoeffizienten. Das Auflösungsvermögen bei der eben erwähnten mittleren Anodenspannung der Eingangsröhren wurde in zwei längeren Meßreihen zu $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ und $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ sec bestimmt. Diese Werte wurden errechnet nach der bekannten Formel $\tau = \frac{N}{2 \cdot n_1 \cdot n_2}$, bei der n_1 und n_2 die Einzelimpulszahlen der beiden Zähler, N die Zahl der zufälligen Koinzidenzen und τ das Auflösungsvermögen bedeuten. Da es sich letzten Endes nur um die Zählung von Koinzidenzen und nicht die von Einzelimpulsen handelte, erwies sich ein Telephongesprächszähler handelsüblicher Bauart trotz seines geringen Auflösungsvermögens für die automatische Registrierung als durchaus brauchbar. Als Ausgangsröhre (R_5 in der Fig. 10) wurde zunächst eine mit Quecksilberdampf, später eine mit Edelgas gefüllte Thyratronröhre verwandt.

Die nun folgenden Messungen sind im Keller des Geophysikalischen Instituts — eines massiven, dreistöckigen Hauses — ausgeführt worden; die dort zur Messung gelangte Ultrastrahlung hatte also bereits ein dickes Mauerwerk von mehreren Zentimetern Bleiäquivalent durchsetzt; die Strahlung war mithin nicht nur geschwächt, sondern auch von Sekundärstrahlung aus den Mauern begleitet. Das sei für die folgenden Ausführungen besonders betont. Zuerst sollte der von Johnson und Street mit der Anordnung der Fig. 1 erzielte Effekt reproduziert werden. Bei hinreichend großem Zählrohrabstand ergab sich dieser Effekt tatsächlich in der richtigen Größenordnung. Die zufälligen Koinzidenzen wurden — wie üblich — in der Weise bestimmt, daß die Rohre recht weit auseinander gelegt und die dann noch auftretenden Koinzidenzen als zufällige betrachtet wurden. Während dieser Messungen hatte die Apparatur gut funktioniert; um Vergleichsmöglichkeiten zu bekommen, wurde nun die Hummelsche Schaltung verwandt.

3. Die Hummelsche Schaltung. Die benutzte Schaltung ist in der Fig. 11 schematisiert wiedergegeben. Wegen des Grundgedankens, nach dem sie gebaut wurde, sowie wegen Einzelheiten in der Ausführung sei auf die

Arbeit von Hummel verwiesen[1]). Nach Vorversuchen wurde eine Meßreihe durchgeführt, in der Koinzidenzen und die Einzelimpulse beider Rohre als Funktion der Überspannung, die bei beiden Zählern gleich war, ermittelt wurden. Obgleich die Einzelimpulse mit der Überspannung etwas zunahmen, blieb die Zahl der zufälligen und der systematischen Koinzidenzen doch

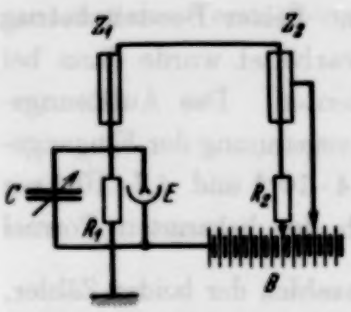


Fig. 11. Hummelsche Schaltung. Z_1 und Z_2 = Zähler; R_1 und R_2 = Hochohmwiderstände; E = Einfadenelektrometer; B = Batterie; C = Drehkondensator von etwa 1000 cm.

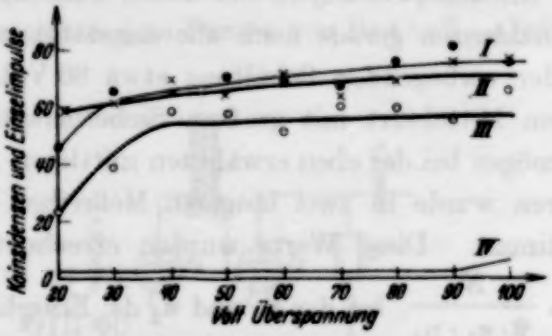


Fig. 12. Einzelimpulszahlen (Kurven I und II), systematische (Kurve III) und zufällige (Kurve IV) Koinzidenzen als Funktion der Überspannung.

weitgehend konstant. Die Kurven sind in der Fig. 12 eingezeichnet; zu ihr gehört Tabelle 1. Legt man deren Zahlen der Berechnung des Auflösungsvermögens zugrunde, so ergibt sich der in Spalte 6 errechnete Wert von $\tau = 1{,}18 \cdot 10^{-3}$ sec.

Tabelle 1. Abhängigkeit der systematischen und zufälligen Koinzidenzen, sowie der Einzelimpulse von der Überspannung. Koinzidenzzahlen sind pro Viertelstunde, Einzelimpulszahlen pro Minute angegeben. Für jede Überspannung wurde das Auflösungsvermögen bestimmt (Spalte 6).

1 Überspannung Volt	2 Zufällige Koinzidenzen	3 Systematische Koinzidenzen	4 Einzelimpulse der beiden Zähler	5	6 Auflösungsvermögen der Apparatur
20	3	22	48	60	$2{,}08 \cdot 10^{-3}$
30	1	38	65	62	0,50
40	2	58	65	69	0,89
50	2	59	72	65	0,85
60	2	53	71	72	0,78
70	3	62	70	67	1,28
80	3	61	78	71	1,08
90	3	56	84	78	0,92
100	7	68	78	79	2,24
				Mittel:	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$

[1]) J. N. Hummel, ZS. f. Phys. **70**, 765, 1931.

Tabelle 2. Koinzidenzzahlen bei Anwendung verschiedener Absorberdicken. Messung im Keller des Institutes. Hierzu Kurve I der Fig. 13.

Ohne Blei	Mit Blei					
	1,0 cm	1,6 cm	2,2 cm	4,4 cm	8,8 cm	17,6 cm
345	374	313	396	342	304	384
	In Minuten					
675	675	675	675	675	675	795
	Mittel pro Viertelstunde					
7,67 ± 0,289	8,31 ± 0,27	6,96 ± 0,254	8,8 ± 0,201	7,6 ± 0,288	6,76 ± 0,269	7,25 ± 0,27

Tabelle 3. Koinzidenzzahlen bei Anwendung verschiedener Absorberdicken. Messung im Gaußhaus. Hierzu Kurve II der Fig. 13.

Ohne Blei	Mit Blei							
	1,0 cm	1,6 cm	2,2 cm	4,4 cm	8,8 cm	13,2 cm	17,6 cm	22,0 cm
222	216	202	201	207	327	334	350	305
	In Minuten							
270	150	150	165	225	465	465	465	465
	Mittel pro Viertelstunde							
12,33 ±0,448	21,6 0,944	20,2 ±0,658	18,27 ±0,610	13,8 ±0,513	10,55 ±0,376	10,77 ±0,368	11,29 ±0,395	9,84 ±0,410

4. Vergleich der beiden Apparaturen miteinander. Mit zwei gleich großen übereinander in 4,5 cm Abstand liegenden Zählrohren wurden nun bei 80 Volt Überspannung nacheinander mit beiden Apparaturen Koinzidenzen gezählt; Ergebnis: Mit der Botheschen Schaltung 1422 Koinzidenzen in 450 Minuten und mit der Hummelschen 1506 in der gleichen Zeit. Der Unterschied beträgt ungefähr 6% und die nach der Formel $S = 1/\sqrt{n}$ berechnete statistische Schwankung S etwa $\pm 3\%$ (n Zahl der Koinzidenzen). Die Übereinstimmung wurde als ausreichend betrachtet.

Obgleich das Auflösungsvermögen der Botheschen Apparatur höher war, wurde die Hummelsche Schaltung doch wegen ihrer besonderen experimentellen Einfachheit bei den folgenden Messungen weiter verwandt.

Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung.

1. Der experimentelle Befund. Mit der Anordnung der Fig. 4 wurde bei einem Zählrohrachsenabstand von 4,5 cm gemessen; benutzt wurden hierbei zwei der auf S. 306 beschriebenen acht Rohre. Um systematische Fehler zu vermeiden, sowie um eventuell auftretende Schwankungen nach

Möglichkeit unschädlich zu machen, wurde abwechselnd bei verschiedenen Absorberdicken und ohne Blei gearbeitet; zwischendurch wurden zufällige Koinzidenzen bestimmt und die Zahl der Einzelimpulse auf Konstanz geprüft. Jede Messung dauerte 15 Minuten; in der Tabelle 2 sind die gemessenen Werte angegeben; sie sind in der Fig. 13 zu der Kurve I vereinigt.

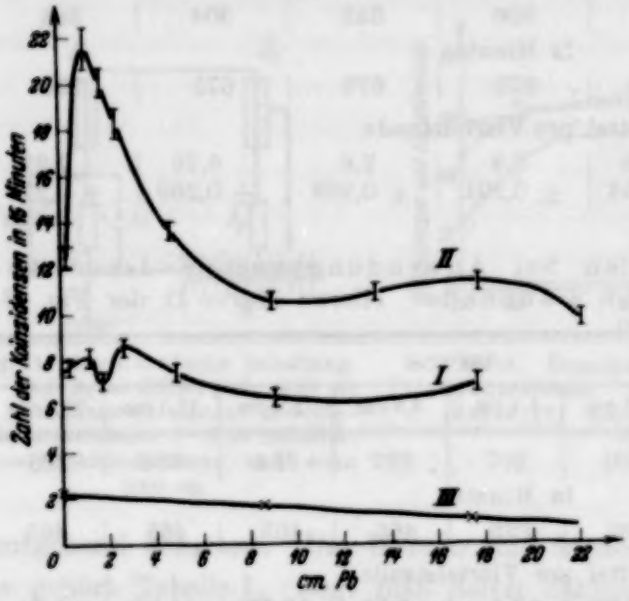


Fig. 13. Absorptionskurven: Koinzidenzzahlen in Abhängigkeit von der Absorberdicke. Kurve I ist im Keller des Institutes, II im Gaußhaus gemessen. III stellt die zufälligen Koinzidenzen dar.

Besonders beachtenswert erschien zunächst der Wiederanstieg der Kurve bei etwa 17,6 cm Blei. Zur Nachprüfung dieses Ergebnisses wurde die Apparatur in das Gaußhaus transportiert. Das Gaußhaus ist ein kleines — frei im Institutspark gelegenes — Holzhaus mit dünnen Wänden und einem leichten Dach. Hier mußte also die Strahlung nahezu ungefiltert zur Messung gelangen. Die eben beschriebene Meßreihe wurde hier wiederholt. Der erwähnte Wiederanstieg der Kurve kam auch bei dieser Messung wieder deutlich zum Ausdruck. Sonst zeigten die Kurven gewisse Unterschiede. Die Gaußhauskurve ist als Kurve II in der Fig. 13 enthalten; die ihr zugrunde liegenden Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei Kurve II liegen alle Werte etwas höher als bei I, was auf die Tatsache zurückgeführt wird, daß bei ihr die Strahlung fast ungefiltert zur Messung gelangte. Von dem unregelmäßigen Verlauf im Anfang der Kurve I konnte bei der zweiten Meßreihe nichts bemerkt werden; dieses unterschiedliche Verhalten soll erst später zur Besprechung gelangen. Bei der Gaußhauskurve, die bis 22 cm Blei fortgesetzt wurde, konnte auch noch ein Wiederabstieg hinter 17,6 cm gemessen und damit ein deutlich ausgeprägtes Maximum an dieser Stelle erhalten werden. Dieser Kurvenbuckel soll im folgenden kurz als zweites Maximum bezeichnet werden. Bei beiden Kurven betrug die Größe des Wiederanstiegs etwa 8% und übertraf damit die nach der Formel $1/\sqrt{n}$ berechnete statistische Schwankung. Aber selbst wenn in dem betrachteten Bereich die Kurve parallel der Abszisse verlaufen würde, so

wäre das etwas gänzlich Unerwartetes. Aus zwei Gründen wäre hier nämlich mit einem Sinken der Kurve zu rechnen; einmal wird man die Absorption berücksichtigen und daher einen ungefähr exponentiell verlaufenden Abfall annehmen müssen. Dann aber muß auch wegen der Verringerung der zufälligen Koinzidenzen eine Abnahme eintreten. Zu dieser Behauptung sei folgendes bemerkt. Aus $\tau = \frac{N}{2 \cdot n_1 \cdot n_2}$ (S. 309) berechnet man das Auflösungsvermögen der Apparatur; dieses muß eine Apparatkonstante sein. Vermindert sich nun die Zahl der Einzelimpulse aus irgendeinem Grunde, so nimmt damit auch die Zahl der zufälligen Koinzidenzen ab. Durch die Absorption im Blei wird nun aber die Einzelimpulszahl in den Rohren tatsächlich bei Verstärkung des Panzers herabgesetzt und mit ihr auch die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen. Wie S. 309 beschrieben, wurden zunächst die zufälligen Koinzidenzen experimentell bestimmt; aus ihnen und aus den gemessenen Einzelimpulszahlen wurde τ berechnet. Dann wurden die Einzelimpulse in den beiden Rohren als Funktion der Panzerstärke gezählt und aus ihnen und τ die Zahlen der zufälligen Koinzidenzen bestimmt. Kurve III der Fig. 13 gibt die Werte wieder. I und II stellen die tatsächlich gemessenen Koinzidenzen dar; sie enthalten also noch die zufälligen. Will man die systematischen berechnen, so hat man von den Zahlen der gemessenen diejenigen der zufälligen in Abzug zu bringen. Die der Kurve III zugrunde liegenden Werte sind im Gaußhaus ermittelt worden; die Kurve III gehört also zu II. Die entsprechend zu I gehörige Kurve der zufälligen Koinzidenzen fällt nahezu völlig mit III zusammen und ist der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht mit eingezeichnet worden. Die kleinen senkrechten Striche in den Punkten der Kurven I und II entsprechen der Größe des nach der Formel $F = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n \cdot (n-1)}}$ berechneten wahrscheinlichen mittleren Fehlers des Mittelwertes.

2. Diskussion des Effektes. Für die wirkliche Existenz des zweiten Maximums spricht besonders die Tatsache, daß es zweimal und noch dazu an verschiedenen Orten gefunden werden konnte[1]). Vor Versuchen, das zweite Maximum zu deuten, sei das Zustandekommen eines Maximums in Absorptionskurven dieser Art überhaupt kurz dargestellt: Trifft eine Strahlung auf Materie, so tritt zweierlei ein: I. Erzeugung von sekundären

[1]) Als weitere Bestätigung können aufgefaßt werden die Arbeiten von J. N. Hummel (Naturwissensch. **22**, 170, 1934) und von H. Maass (Phys. ZS. **35**, 858, 1934); die letztere wurde dem Verfasser erst nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit bekannt.

Strahlen. II. Schwächung der erzeugenden (und der sekundären) Strahlung. Überwiegt I, so steigt die Kurve an; im Falle eines Überwiegens von II über I fällt sie. Dazwischen liegt ein Höchstwert (hierzu siehe auch Fig. 3). Die Natur der primären Strahlung (γ- oder Korpuskularstrahlung) spielt bei dieser einfachsten Betrachtung keine Rolle. Da nun die gemessenen Kurven I und II der Fig. 13 (abgesehen von dem Höcker der Kurve I bei etwa 1 cm Blei) zwei Höchstwerte haben, so reicht diese eben vorgenommene einfache Betrachtungsweise zur Erklärung des experimentellen Befundes natürlich noch nicht aus. Vielleicht sind hier zwei voneinander verschiedene Strahlungen — also gewissermaßen zwei Komponenten — wirksam. Jede Komponente würde eine Kurve mit einem Maximum geben, dessen jeweilige Lage von der Härte der Strahlung abhängen würde. Durch einfache Superposition erhielte man dann Kurven mit zwei Maxima; diese Überlegung würde zu dem Schluß führen, daß es mit den vorgenommenen Messungen gelungen wäre, eine Komponentenzerlegung der Ultrastrahlung vorzunehmen. Der Gedanke liegt nahe, eine Beziehung zu den von Regener[1]) gefundenen fünf Komponenten der kosmischen Ultrastrahlung zu suchen. Versucht man eine Erklärung der gemessenen Kurven mit Hilfe der von H. J. Bhabha entwickelten Theorie[2]), stößt man auf Schwierigkeiten. Bhabha diskutiert unter einigen Annahmen die Absorption der Ultrastrahlung durch Schauererzeugung. Ist X die veränderliche Absorberdicke und D die Reichweite der Schauerteilchen, so hat die Koinzidenzkurve für $X = D$ einen Höchstwert und nimmt für $X > D$ monoton ab. Auf Grund dieser Theorie läßt sich also ohne weiteres nur ein Maximum deuten.

Es soll nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, daß der gefundene Effekt nicht als Übergangseffekt im üblichen Sinne [Schindler[3])] erklärbar ist; einmal liegt beim zweiten Maximum kein eigentlicher Übergang vor, da nur Blei als Absorptionsmaterial verwandt wurde, dann aber spielen sich diese Übergangseffekte nach experimentellen Ergebnissen von Schindler und nach einer Abschätzung von Heisenberg[4]) nur in einer Schichtdicke von 1 bis 2 cm Blei ab. Hier handelt es sich aber um eine etwa zehnmal größere Bleischicht.

Während die Kurven I und II der Fig. 13 beide unter ihren Anfangswert heruntergehen — d. h. daß die Absorption bereits die Erzeugung sekundärer Strahlen überwiegt — war das bei Fünfer (Fig. 3) und Rossi wegen zu kleiner Panzerstärken noch nicht erreicht. Die Kurven I und II setzen bei

[1]) Erich Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933. — [2]) H. J. Bhabha, ZS. f. Phys. **86**, 120, 1933. — [3]) H. Schindler, ebenda **72**, 625, 1931. — [4]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. (5) **13**, 430, 1932.

der Bleidicke 0 schon mit einem ziemlich hohen Koinzidenzwert ein, während die Fünfersche Fünffachkurve (Fig. 3) etwa bei 0 beginnt. Fünffache Strahlen (bzw. Schauer) scheinen demnach in der Luft kaum zu entstehen.

3. Versuch einer Kurvenanalyse. Unter einfachsten Annahmen soll nun eine Analyse einer der gemessenen Absorptionskurven versucht werden (Kurve II der Fig. 13 und I der Fig. 14 sind identisch). Es soll angenommen werden, daß zwei Komponenten A und B vorhanden sind, deren Sekundärstrahlen die beiden Maxima erzeugen. Dann sei in dem Bereich von etwa 1 bis 3 cm Blei der steile Kurvenabfall auf die Absorption der Komponente A (und ihrer sekundären Strahlungen) zurückzuführen. In diesem Gebiet soll wegen der erheblichen Intensitätsänderung von A diejenige von B vernachlässigt werden. Mit anderen Worten: Es soll hier die durch B (bzw. Sekundärstrahlung von B) hervorgerufene Koinzidenzzahl als konstant angesehen werden; sie möge a heißen.

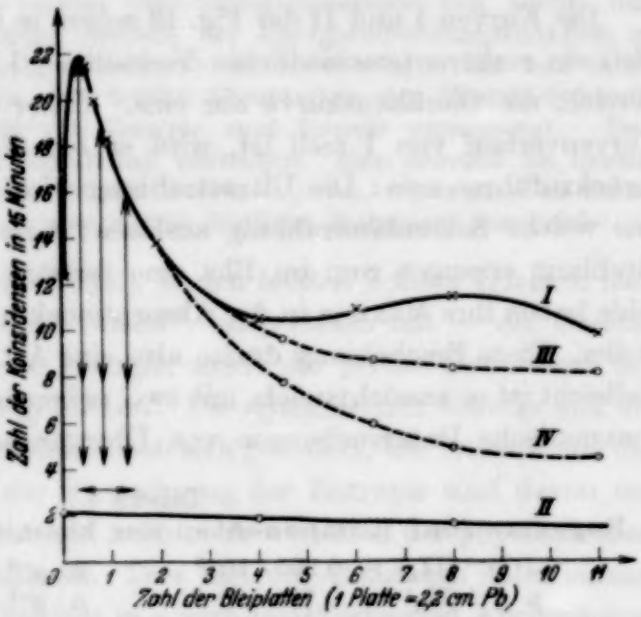


Fig. 14. Zur Kurvenanalyse (s. auch Fig. 13).

1. Nimmt man für a einen kleinen Wert — etwa 2 — an, und setzt die Zahl der zufälligen Koinzidenzen (Kurve II) ebenfalls = const = 2, so hat man von den Koinzidenzzahlen der Kurve I jeweils vier in Abzug zu bringen. Aus den Intensitätswerten bei 1, 2 und 3 cm Blei wurde nach der Formel $J = J_0 \cdot e^{-\mu \cdot d}$ bei $J_0 = 17{,}6$ und der jeweiligen Bleidicke d der Massenabsorptionskoeffizient im Mittel zu $\mu_1 (A) \cdot g^{-1} = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$ berechnet; mit seiner Hilfe wurde dann die Kurve bis 22 cm Pb extrapoliert (siehe Fig. 14; III). Zwecks Berechnung des μ-Wertes der B-Komponente wurde an den Stellen $x = 17{,}6$ und 22 cm Pb jeweils von den Werten der Kurve I der entsprechende der extrapolatorisch gewonnenen Kurve III in Abzug gebracht und aus diesen Intensitäten der Koeffizient von B zu $\mu_1 (B) \cdot g^{-1} = 1 \cdot 10^{-3}$ bestimmt.

2. Für $a = 6$ ergeben sich entsprechend $\mu_2 (A) \cdot g^{-1} = 8{,}9 \cdot 10^{-3}$ und $\mu_2 (B) \cdot g^{-1} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ (Kurve IV der Fig. 14). Es wird angenommen,

daß in Wirklichkeit a nicht außerhalb des Intervalls 2 ... 6 liegt; es wird deshalb geschrieben:

$$\mu(A) \cdot g^{-1} = 6{,}5 - 8{,}9 \cdot 10^{-3}, \quad \mu(B) \cdot g^{-1} = 1{,}0 - 1{,}3 \cdot 10^{-3}.$$

Zum Vergleich sind in Tabelle 4 die Regenerschen Massenabsorptionskoeffizienten aufgeschrieben[1]).

Die Kurven I und II der Fig. 13 zeigen in ihrem ersten Teil (1 bis 2 cm Blei) ein recht unterschiedliches Verhalten. I hat zwei Maxima in diesem Bereich, die Gaußhauskurve nur eins. Unter der Voraussetzung, daß der Kurvenverlauf von I reell ist, wird er auf die Wirkung des Mauerwerks zurückzuführen sein: Die Ultrastrahlung wird in den umgebenden Mauern eine weiche Sekundärstrahlung auslösen; diese und die geschwächte erste Strahlung erzeugen nun im Blei eine tertiäre bzw. sekundäre Strahlung; beide haben ihre Maxima in der Absorptionskurve — aber an verschiedenen Stellen. Diese Erscheinung dürfte also eine Art Übergangseffekt darstellen. Vielleicht ist es aussichtsreich, mit zwei nebeneinander liegenden Zählrohren systematische Untersuchungen von Übergangseffekten vorzunehmen.

Tabelle 4.
Regeners fünf Komponenten der kosmischen Ultrastrahlung.

$\mu \cdot g^{-1}(H_2) = 0{,}205 \cdot 10^{-3}$	$\mu \cdot g^{-1}(W_1) = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$
$\mu \cdot g^{-1}(H_1) = 0{,}735 \cdot 10^{-3}$	$\mu \cdot g^{-1}(W_2) = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$
$\mu \cdot g^{-1}(M) = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$	

Es dürfte interessant sein, Absorptionskurven der in dieser Arbeit besprochenen Art auch mit anderen Panzermaterialien aufzunehmen und den Kurvenverlauf noch weiter — als das hier geschehen ist — zu verfolgen. Auch würde man versuchen können, das zweite Maximum mit mehr als zweifachen Koinzidenzanordnungen zu erhalten.

Zusammenfassung und Schluß.

Es wurde über Experimente mit Zählrohren und Verstärkerapparaturen berichtet; sodann wurden ausgeführte Koinzidenzmessungen besprochen. Mit einer Anordnung von zwei Zählrohren war es gelungen, einen bisher noch nicht bekannten Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung aufzufinden. Dieser wurde ausführlich behandelt.

Herrn Prof. Dr. Angenheister danke ich für sein stetes, förderndes Interesse, Herrn Dr. Hummel für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine mannigfachen Unterstützungen bei ihrer Durchführung.

Göttingen, Geophysikalisches Institut der Universität.

[1]) Erich Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933.

Zur Theorie des idealen Gases.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 14. Februar 1935.)

Durch Übertragung des Wienschen Verschiebungsgesetzes von Licht- auf Materiewellen wird die allgemeine Gestalt der Energieverteilungsfunktion in einem relativistischen Korpuskelgas bestimmt, die notwendig erfüllt sein muß, wenn man allein die Gültigkeit der beiden Hauptsätze der Thermodynamik und das Gesetz der Erhaltung von Energie und Impuls voraussetzt. Das Wiensche Gesetz ist hierin als Spezialfall enthalten. Man erkennt im besonderen, welche Änderungen sich für dieses Gesetz ergeben, wenn man im Sinne von de Broglie[1]) den Lichtquanten eine endliche Ruhmasse zuschriebe.

Bei allem Wandel, den die Physik in den letzten Jahren erfahren hat, sind doch — worauf besonders Planck[2]) hingewiesen hat — die Gesetze der Erhaltung von Impuls und Energie, sowie die beiden Hauptsätze der Thermodynamik unverändert geblieben. Die dynamischen Gesetze und die statistischen Abzählungsmethoden haben sich geändert, die Prinzipe von der Erhaltung der Energie und der Vermehrung der Entropie sind davon unberührt geblieben und werden wohl auch noch weiterhin der physikalischen Forschung zur Richtschnur dienen. Dies legt den Gedanken nahe, einmal die Verteilungsfunktion der Energie in einem relativistischen Korpuskelgas so weit zu bestimmen[3]), als sie allein durch die eben erwähnten allgemeinen Prinzipe festgelegt ist, ohne also Gebrauch zu machen von einem speziellen Stoßzahlenansatz oder, was dasselbe leisten würde, einer speziellen statistischen Abzählungsmethode in Verbindung mit dem Boltzmannschen Prinzip. Jede explizite Verteilungsfunktion, ganz unabhängig davon, auf welchem Wege sie gewonnen wurde, muß dann die gesuchte Gestalt haben, wenn sie nicht mit den Erhaltungssätzen und den Prinzipien der Thermodynamik in Widerspruch stehen soll, ganz analog wie jedes Strahlungsgesetz die Form des Wienschen Verschiebungsgesetzes besitzen muß, das gleichfalls allein auf einem allgemeinen Satz der Maxwellschen Theorie und den Sätzen der Thermodynamik beruht. Wir wollen uns überhaupt hier die Überlegungen, die zum Wienschen Gesetz führen, zum Vorbild nehmen, und unseren Beweis im besonderen der schönen Ableitung,

---

[1]) L. de Broglie, Untersuchungen zur Quantentheorie, S. 46ff., Leipzig 1927, und Actualités scientifiques et industrielles 181. XIII. Une nouvelle conception de la lumiere, S. 33, Cl. (61), S. 47, 48. Paris 1934. — [2]) M. Planck, Wege zur physikalischen Erkenntnis, S. 188. Leipzig 1933. — [3]) Eine ähnliche Absicht verfolgt auch A. Einstein in seiner Arbeit (Berl. Ber. 1925, S. 18) nach anderer Methode für ein *klassisches* Korpuskelgas.

die Planck in seiner Theorie der Wärme von diesem Satze gibt, in der Methode ganz eng nachbilden.

Wir betrachten ein relativistisches Korpuskelgas, das sich *nicht* im thermodynamischen Gleichgewicht befinden möge. $n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ sei die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit mit Energien aus dem Bereich ε bis $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$. Die durch $n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ gegebene Energieverteilung sei zunächst vollkommen willkürlich. Wir denken uns nun (rein als Gedankenexperiment) einen jeden Energieaustausch, wie er sich etwa durch Zusammenstöße zwischen den Teilchen ergeben würde, aufgehoben. Dann wird das Gas in mehrere unabhängige Bestandteile, die jeweils einem anderen Energiebereich angehören, zerfallen, und wir können nach der Energie und der Entropie dieser „ε-Gase" fragen. Die Gesamtenergie und Gesamtentropie des Gases wird dann die Summe der Einzelenergien und Einzelentropien seiner unabhängigen „ε-Bestandteile" sein. Wir wollen nun dieses Gas komprimieren und nach der Änderung der Entropiedichte $l(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ bzw. nach der Änderung der Teilchenanzahl $n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ fragen, die sich durch die elastische Reflexion an der sich infolge der Kompression bewegenden Gefäßwand ergibt. Was uns nämlich interessiert, ist die Entropiedichte $l(\varepsilon, n)\,\mathrm{d}\varepsilon$ eines derartigen „ε-Gases" als Funktion seiner Teilchendichte $n(\varepsilon)$ und als Funktion der Größe des „ε-Quantes". Da wir nun bei dem Prozeß der elastischen Reflexion an der bewegten Wand die Größe des Energiequants ε und die Teilchenanzahl $n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ in genau berechenbarer Weise verändern können, andererseits aus dem zweiten Hauptsatz wissen, daß sich bei diesem rein dynamischen Prozeß die Entropie des „ε-Gases" nicht ändern darf, können wir daraus schließen, wie die Entropiedichte $l(n, \varepsilon)$ von n und ε abhängen muß, damit die Entropie konstant sei. So ist es möglich, die Entropie eines ε-Bestandteils für ein Gas, das sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, zu bestimmen. Wenn nun die Isolierung zwischen den einzelnen ε-Bestandteilen wieder aufgehoben wird, so wird sich infolge der Wechselwirkung (Zusammenstöße) zwischen den Teilchen gerade diejenige Verteilung $n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ automatisch einstellen, welche die Gesamtentropie des Gases zu einem Maximum macht. Was wir suchen, ist gerade diese Verteilung mit maximaler Gesamtentropie, die für das thermodynamische Gleichgewicht charakteristisch ist. Man erkennt hieraus, daß die unabhängigen „ε-Bestandteile" zu den verschiedenen Strahlenbündeln des Hohlraumes in Analogie steben und daß das „Hereinbringen des Kohlenstäubchens" in den Strahlungshohlraum der Aufhebung der energetischen Isolation zwischen den einzelnen ε-Bestandteilen beim Korpuskelgas entspricht. Man könnte hierzu bemerken, daß die Analogie zwischen Gas und

Strahlungshohlraum deshalb nicht vollständig ist, weil durch die Absorption und Emission des Kohlenstäubchens die Anzahl der im Volumen vorhandenen Lichtquanten verändert wird, während die Teilchenzahl beim Gase auch bei den Zusammenstößen erhalten bleibt. Nun, wenn wir aber statt des Kohlenstäubchens Elektronen in den Hohlraum einbringen, werden diese infolge der stattfindenden Compton-Stöße wohl einen Ausgleich zwischen den Frequenzen der einzelnen Strahlungsbündel, wie er dem normalen Spektrum der schwarzen Strahlung entspricht, herbeiführen, ohne jedoch die Zahl der Lichtquanten zu verändern. Wir hätten somit auch in diesem Punkte vollständige Übereinstimmung mit dem Korpuskelgas.

Wir berechnen nun die Energieänderung, die ein relativistisch bewegtes Teilchen bei der Reflexion an einer langsam bewegten Wand erfährt. „Langsam" soll bedeuten, daß die Geschwindigkeit v der Wand klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit c sei, so daß wir nur die Glieder erster Ordnung in v/c berücksichtigen brauchen. Da es auf die Geschwindigkeit der Wand bei den folgenden Rechnungen nicht ankommen kann, bedeutet dies keine Einschränkung für die Gültigkeit der erhaltenen Resultate. Ist ε_1 die Energie des auffallenden, ε diejenige des reflektierten Teilchens, so gibt der Energiesatz

$$\varepsilon_1 + \mathrm{d}A = \varepsilon, \tag{1}$$

wobei $\mathrm{d}A$ die während der Stoßdauer an der Wand am Teilchen geleistete Arbeit bedeutet. Diese können wir nach dem Impulssatz berechnen, nach dem das Zeitintegral über die Kraft, gleich der während dieser Zeit erfolgten gesamten Impulsänderung ist. Es gilt also, wenn g_1, ϑ_1 Impuls und Einfallswinkel für das auffallende Teilchen und g, ϑ die entsprechenden Größen für das reflektierte Teilchen sind:

$$K\,\mathrm{d}t = g_1 \cos\vartheta_1 + g\cos\vartheta. \tag{2}$$

Denn der Impuls $g_1 \cos\vartheta_1$ des einfallenden Teilchens senkrecht zur Wand wird vernichtet und $g\cos\vartheta$ neu geschaffen. In der Zeit $\mathrm{d}t$ möge sich die Wand um das Stück $\mathrm{d}x$ senkrecht zu sich selbst verschoben haben. Es ist also $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = v$ ihre Geschwindigkeit. Multiplizieren wir nun (2) mit $\mathrm{d}x$ und dividieren wir zugleich durch $\mathrm{d}t$, so erhalten wir für

$$\mathrm{d}A = K\,\mathrm{d}x = v\,(g_1\cos\vartheta_1 + g\cos\vartheta).$$

Zwischen ε und g besteht nun die Beziehung $g = \frac{1}{c}\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$, welche aus den Definitionen $\mathfrak{g} = \frac{m_0 \mathfrak{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$, $\varepsilon = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ und $\varepsilon_0 = m_0 c^2$ folgt.

Da außerdem der Impuls parallel zur Wand beim Stoß nicht geändert werden kann, gilt somit

$$\varepsilon_1 + \frac{v}{c}\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}\cos\vartheta_1 = \varepsilon - \frac{v}{c}\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\cos\vartheta, \tag{3}$$

$$g_1 \sin\vartheta_1 = g\sin\vartheta. \tag{4}$$

Ist die Geschwindigkeit der Wandbewegung nun so klein, daß $v/c \ll 1$ ist, so folgt aus (3) und (4)

$$\varepsilon = \varepsilon_1\left(1 + \frac{w}{c}\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon_1}\cos\vartheta_1\right), \tag{5a}$$

$$\sin\vartheta = \sin\vartheta_1\left(1 - \frac{w}{c}\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}\cos\vartheta_1\right), \tag{5b}$$

$$\cos\vartheta = \cos\vartheta_1 + \frac{w}{c}\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}\sin^2\vartheta_1\ ^1). \tag{5c}$$

Für den Druck p' senkrecht zur Wand der aus dem Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega_1$ mit der Richtung ϑ_1 einfallenden Teilchen ergibt sich, wenn w_1 die Geschwindigkeit der Teilchen bedeutet,

$$p' = g_1\, n(\varepsilon_1)\, w_1 \frac{\mathrm{d}\Omega_1}{4\pi}\cos^2\vartheta_1\, \mathrm{d}\varepsilon_1 \tag{7a}$$

oder mit

$$g = \frac{1}{c}\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} \quad \text{und} \quad w = c\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon} \tag{6}$$

ist dies

$$p' = \frac{\mathrm{d}\Omega_1}{4\pi}\frac{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon}\, n(\varepsilon_1)\cos^2\vartheta_1\, \mathrm{d}\varepsilon. \tag{7b}$$

Analog folgt für den Druck p'' der in den Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ reflektierten Teilchen

$$p'' = \frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}\frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon}\, n(\varepsilon)\cos^2\vartheta\, \mathrm{d}\varepsilon.$$

Der Gesamtdruck ist also gegeben durch

$$p = p' + p'' = n(\varepsilon)\frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}\cos^2\vartheta\, \mathrm{d}\varepsilon + n(\varepsilon_1)\frac{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon_1}\frac{\mathrm{d}\Omega_1}{4\pi}\cos^2\vartheta_1\, \mathrm{d}\varepsilon_1. \tag{7}$$

---

[1]) Die Formeln (5a–c) könnte man besonders einfach auch mittels der relativistischen Transformationsgleichungen für Impuls und Energie erhalten. Dazu müßte man nur die in einem mit der Wand mitbewegten System gültige Beziehung, der Gleichheit von Impuls und Energie der auffallenden und reflektierten Teilchen, auf ein ruhendes System umrechnen.

Die auf die Flächeneinheit der bewegten Wand in der Zeiteinheit aus $d\Omega_1$ auffallende Energie ist

$$u' = \varepsilon_1 n(\varepsilon_1) \frac{d\Omega_1}{4\pi} (w_1 \cos\vartheta_1 + v)\, d\varepsilon_1, \tag{8}$$

wobei $w_1 \cos\vartheta_1 + v$ die Relativgeschwindigkeit der Teilchen senkrecht zur Wand bedeutet. Die reflektierte Energie wird

$$u'' = \varepsilon n(\varepsilon) \frac{d\Omega}{4\pi} (w \cos\vartheta - v)\, d\varepsilon, \tag{9}$$

da die Relativgeschwindigkeit der reflektierten Teilchen senkrecht zur Wand $w\cos\vartheta - v$ ist. Für w haben wir hier nach (6) $c\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon}$ zu setzen. Das Energieprinzip verlangt nun, daß die Differenz zwischen reflektierter und auffallender Energie gleich sein muß der vom Druck geleisteten Arbeit. Also $u'' - u' = pv$ oder

$$\varepsilon n(\varepsilon) d\Omega\, d\varepsilon \left[\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon} \cos\vartheta - \frac{v}{c}\right] - \varepsilon_1 n(\varepsilon_1) d\Omega_1 d\varepsilon_1 \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon_1} \cos\vartheta_1 + \frac{v}{c}\right]$$

$$= \frac{v}{c}\left[n(\varepsilon)\frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon} d\Omega \cos^2\vartheta\, d\varepsilon + n(\varepsilon_1)\frac{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon_1} d\Omega_1 \cos^2\vartheta_1 d\varepsilon_1\right], \tag{10}$$

wobei wir statt des Druckes auf die bewegte den auf die ruhende Wand ausgeübten Druck setzen konnten, denn die Berücksichtigung dieses Umstandes würde nur eine Korrektur von Gliedern zweiter Ordnung in (10) ergeben. Man ersieht dies am besten aus (7a), in der $w_1 \cos\vartheta_1$ durch die Relativgeschwindigkeit $w_1 \cos\vartheta_1 + v$ zu ersetzen wäre. Analog wäre mit (7b) zu verfahren. Da aber diese Größen in (10) mit v/c multipliziert werden, ist diese Korrektur nur von zweiter Ordnung. (10) können wir noch in folgender Form schreiben:

(I. Hauptsatz)

$$\frac{\varepsilon n(\varepsilon) d\Omega\, d\varepsilon \left[\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon} \cos\vartheta - \frac{v}{c} - \frac{v}{c}\frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon^2} \cos^2\vartheta\right]}{\varepsilon_1 n(\varepsilon_1) d\Omega_1 d\varepsilon_1 \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon_1} \cos\vartheta_1 + \frac{v}{c} + \frac{v}{c}\frac{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon_1^2} \cos^2\vartheta_1\right]} = 1, \tag{11}$$

als Ausdruck des ersten Hauptsatzes angewandt auf den Prozeß der elastischen Reflexion relativistisch bewegter Teilchen.

Wir berechnen zunächst

$$\frac{d\Omega\, d\varepsilon}{d\Omega_1\, d\varepsilon_1} = \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta_1}\frac{d\vartheta\, d\varepsilon}{d\vartheta_1\, d\varepsilon_1} = \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta_1}\frac{\partial(\vartheta,\varepsilon)}{\partial(\vartheta_1,\varepsilon_1)} = \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta_1}\frac{\partial\vartheta}{\partial\vartheta_1}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varepsilon_1},$$

da $\frac{\partial\varepsilon}{\partial v_1}\frac{\partial\vartheta}{\partial\varepsilon_1}$ nach (5a), (5b), (5c) in der Funktionaldeterminante von zweiter Ordnung in v/c ist. Aus (5c) und (5a) und (5b) folgt

$$\frac{d\Omega\, d\varepsilon}{d\Omega_1\, d\varepsilon_1} = \left[1 - \frac{4v}{c}\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}\cos\vartheta_1\right]\left[1 + \frac{v}{c}\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}\cos\vartheta_1\right]$$

$$= \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta_1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}. \tag{12}$$

Weiter können wir nach (11) schreiben mit Benutzung von (5a)

$$\frac{\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon}\cos\vartheta - \frac{v}{c} - \frac{v}{c}\frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon^2}\cos^2\vartheta}{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon_1}\cos\vartheta_1 + \frac{v}{c} + \frac{v}{c}\frac{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon_1^2}\cos^2\vartheta_1}$$

$$= \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon^2}\sqrt{\frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}\,\frac{\cos\vartheta + \frac{v}{c}\frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}}{\cos\vartheta_1 + \frac{v}{c}\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}}. \tag{13}$$

Da aber nach (5c) und (5a)

$$\frac{\cos\vartheta - \frac{v}{c}\frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}}{\cos\vartheta_1 + \frac{v}{c}\frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}} \tag{14}$$

ist, erhält somit der erste Hauptsatz (11) mit Rücksicht auf (12), (13), (14) die Gestalt

$$\boxed{\frac{n(\varepsilon)}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}} = \frac{n(\varepsilon_1)}{\varepsilon_1\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}.} \tag{15}$$

Da bei dem rein mechanischen Prozeß der elastischen Reflexion die Entropie nicht geändert werden kann, erhalten wir als Bedingung dafür, daß die auffallende Entropie gleich der reflektierten ist, analog wie früher die Beziehung

(II. Hauptsatz)

$$\frac{l\, d\varepsilon\, d\Omega\left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon}\cos\vartheta - \frac{v}{c}\right)}{l\, d\varepsilon_1\, d\Omega_1\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_0^2}}{\varepsilon_1}\cos\vartheta_1 + \frac{v}{c}\right)} = 1 \tag{16}$$

als Ausdruck des zweiten Hauptsatzes. Wenn wir für $\mathrm{d}\varepsilon\,\mathrm{d}\Omega$ aus (12) einsetzen und im Zähler und Nenner dieses Ausdruckes $1/\varepsilon$ bzw. $1/\varepsilon_1$ herausheben, erhalten wir auf Grund von (14) die Beziehung

$$\boxed{\frac{l(n,\varepsilon)}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-\varepsilon_0^2}} = \frac{l(n_1,\varepsilon_1)}{\varepsilon_1\sqrt{\varepsilon_1^2-\varepsilon_0^2}},} \tag{17}$$

die uns zusammen mit (15) das Gesetz angibt, nach denen sich Teilchenzahl $n(\varepsilon)$ und Entropiedichte $l(n,\varepsilon)$ bei der elastischen Reflexion ändern.

Nun muß die Entropiedichte $l(n,\varepsilon)$, wie bereits erwähnt, im allgemeinsten Falle eine Funktion der Teilchendichte $n(\varepsilon)$ und der Größe ε des Energiequants sein:

$$l(n,\varepsilon) = \psi(n(\varepsilon),\varepsilon);$$

vollkommen gleichbedeutend hiermit können wir auch schreiben

$$\frac{l}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-\varepsilon_0^2}} = f\Big(\frac{n(\varepsilon)}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-\varepsilon_0^2}},\varepsilon\Big).$$

Da nun bei dem soeben betrachteten Prozeß sowohl die linke Seite dieser Gleichung wie auch $\dfrac{n(\varepsilon)}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-\varepsilon_0^2}}$ unverändert bleiben, die Größe ε aber nach (5a) geändert wird, muß f von ε unabhängig sein. Es gilt somit

$$\boxed{l(n,\varepsilon) = \varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-\varepsilon_0^2}\,f\Big(\frac{n(\varepsilon)}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-\varepsilon_0^2}}\Big).} \tag{18}$$

Wenn wir nun die Teilchen aufeinander einwirken lassen, wenn sie also etwa durch Zusammenstöße in gegenseitigen Energieaustausch treten, so wird sich bei konstanter Gesamtteilchenzahl und konstanter Gesamtenergie gerade eine solche Verteilung $n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ einstellen, daß sie die Gesamtentropie

$$S = Vs = Vk\int_{\varepsilon_0}^{\infty} l(n,\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{19}$$

zu einem Maximum macht. s bedeutet die Entropiedichte, und k ist eine Konstante von der Dimension einer Entropie, also von der Dimension Energie durch Temperatur, wenn wir $Vl(n,\varepsilon)$ als dimensionslose Funktion voraussetzen wollen. Es ist also

$$\delta S = Vk\,\delta\int_{\varepsilon_0}^{\infty} l(n,\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = 0 \tag{20}$$

unter den beiden Nebenbedingungen

$$\delta N = V\delta\int_{\varepsilon_0}^{\infty} n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = 0 \quad \text{und} \quad \delta u = V\delta\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = 0. \tag{21}$$

Die Variationen sind dabei in bezug auf die Argumentfunktion $n(\varepsilon)$ zu bilden. Dies ergibt, wenn wir die beiden Lagrangeschen Faktoren mit λ und μk bezeichnen,

$$\frac{\partial l}{\partial n} = \frac{\lambda \varepsilon}{k} + \mu = f'(\alpha), \quad \alpha = \frac{n(\varepsilon)}{\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}. \tag{22}$$

Durch Auflösung nach dem Argument α erhalten wir daraus für die Verteilungsfunktion im thermodynamischen Gleichgewicht

$$n(\varepsilon) = \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, \psi\left(\frac{\lambda \varepsilon}{k} + \mu\right).$$

Die Konstante λ können wir noch durch Betrachtung eines isochoren Prozesses auf Grund des Entropiesatzes

$$T\,\delta S = \delta u, \quad k \int_0^\infty T \,\mathrm{d}\varepsilon - \int_0^\infty \varepsilon\, \delta n \,\mathrm{d}\varepsilon = 0$$

bestimmen. Setzen wir für δl den oben gefundenen Wert $\delta l = \left(\frac{\lambda \varepsilon}{k} + \mu\right) \delta n$ ein, so ergibt sich

$$\int_0^\infty [(\lambda \varepsilon + \mu k)\, T - \varepsilon]\, \delta n \,\mathrm{d}\varepsilon = 0,$$

und da wegen Erhaltung der Teilchenzahl $\mu k \int_0^\infty \delta n \,\mathrm{d}\varepsilon$ verschwindet, folgt hieraus

$$\int_0^\infty (\lambda T - 1)\, \varepsilon\, \delta n \,\mathrm{d}\varepsilon = 0 \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{1}{T}. \tag{23}$$

Jede Verteilungsfunktion relativistisch bewegter Teilchen muß also notwendig die Gestalt haben

$$\boxed{n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, \psi\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \mu\right) \mathrm{d}\varepsilon.} \tag{24}$$

Die hierin noch auftretende von ε unabhängige Größe μ bestimmt sich aus der Gesamtanzahl der Teilchen durch

$$N = V \int_{\varepsilon_0}^\infty n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = V \int_{\varepsilon_0}^\infty \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, \psi\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \mu\right) \mathrm{d}\varepsilon, \tag{25}$$

sie ist also bei gegebenem $\psi(x)$ als bekannt zu betrachten. Durch unsere Überlegungen ist also für ein Gas dasselbe geleistet wie durch das Wiensche Gesetz für den analogen Fall der Hohlraumstrahlung; es ist die zunächst unbekannte Verteilungsfunktion, die von zwei Argumenten ε und T abhängt, auf *eine* unbekannte Funktion von nur *einem* Argument reduziert.

Die Funktion $\psi(x)$ in (24), die von dem dimensionslosen Argument $x = \frac{\varepsilon}{kT} + \mu$ abhängt, ist selbst nicht dimensionslos, da dies für $\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$ nicht der Fall ist. Wegen (6) ist aber $c^3 g^2 \mathrm{d}g = \varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon$. Da andererseits das Phasenraumelement $\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$ durch $4\pi g^2 \mathrm{d}g$ gegeben ist, können wir in (24) $\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$ durch $\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$ ersetzen, wenn wir die belanglose Konstante $c^3/4\pi$ in die Funktion $\psi(x)$ hineinziehen. Die Funktion ψ wird im besonderen dimensionslos, wenn wir $V\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$ durch eine Konstante der gleichen Dimension, also durch die dritte Potenz einer Größe h, von der Dimension einer Wirkung dividieren. Damit erhalten wir für die Verteilungsfunktion $\mathrm{d}N(\varepsilon) = V n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ die endgültige Gestalt

$$\mathrm{d}N(\varepsilon) = V n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \psi\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \mu\right)\frac{V\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z}{h^3}, \tag{26}$$

in der somit nun ψ eine dimensionslose Funktion ihres Argumentes darstellt, da ja $\mathrm{d}N$ eine reine Zahl ist. Für den Fall relativistisch bewegter Teilchen nimmt (26) wegen $\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z = \frac{4\pi}{c^3}\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon$ die Gestalt an.

$$\mathrm{d}N(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3}\psi\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \mu\right)\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon. \tag{27}$$

Setzt man $\psi(x) = e^{-x}$, so erhält man das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz, und Gleichung (27) ergibt mit dieser Funktion die Energieverteilung in einem relativistischen Korpuskelgas, wie sie von F. Jüttner[1]) untersucht worden ist. Setzt man dagegen für $\psi(x)$ die Plancksche Funktion $\psi(x) = \frac{1}{e^x - 1}$, wie sie der Boseschen Statistik entspricht, so erhält man in (27) die Verteilungsfunktion, die einem relativistischen (entarteten) Einstein-Gas entspricht[2]). Setzen wir $\varepsilon = \varrho + \varepsilon_0$, und ist die Energie ϱ gegenüber der Ruhenergie ε_0 klein, so haben wir den Fall von klassisch bewegten Korpuskeln und erhalten mit der obigen Verteilungsfunktion die Gesetze der Maxwell-Boltzmannschen bzw. der von Einstein[3]) entwickelten Gastheorie. Der andere Grenzfall ist der, daß ϱ groß ist gegen die Ruhenergie ε_0. Setzen wir ε_0 überhaupt gleich Null und sehen wir außerdem von der ersten Nebenbedingung der Konstanz der

[1]) F. Jüttner, Ann. d. Phys. **34**, 856, 1911. — [2]) Wir behandeln dieses Gas, das sowohl Lichtquanten, also die Gesetze des Strahlungshohlraumes, wie auch materielle Korpuskeln umfaßt, in einer folgenden Arbeit. — [3]) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261.

Teilchenanzahl in (21) ab, setzen also $\mu = 0$, so ergibt sich für die Energiedichte dieses „Lichtquantengases" nach (24)

$$u(\varepsilon) = \varepsilon n(\varepsilon) = \varepsilon^3 \psi\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \tag{28}$$

also mit $\varepsilon = h\nu$ das Wiensche Verschiebungsgesetz. Würden wir aber gemäß dem Vorschlag von L. de Broglie die Lichtquanten als relativistisch bewegte Teilchen von zwar sehr kleiner, aber doch endlicher Ruhmasse auffassen, so würde das Wiensche Gesetz mit der Konstanten $\nu_0 = \varepsilon_0/h = m_0 c^2/h$ für „schweres Licht" die Gestalt annehmen:

$$u(\nu) = \nu^2 \sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}\, \psi\left(\frac{\nu}{T}\right). \tag{29}$$

Auch der Materialeinfluß auf die Strahlungsdichte, der sich bekanntlich auf Grund der Gesetze der elektromagnetischen Lichttheorie und durch energetische Überlegungen[1]) ergibt, kann im Anschluß an Gleichung (26) unmittelbar erschlossen werden. Wegen $\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z = 4\pi g^2\,\mathrm{d}g$ folgt, wenn für $g = \frac{h\nu}{q} = \frac{h\nu}{c}\cdot\frac{c}{q} = \frac{h\nu}{c}n$ (n Brechungsexponent des Mediums!) gesetzt wird und wieder belanglose Konstanten in ψ hineingezogen werden:

$$u(\nu) = n^3 \nu^3 \psi\left(\frac{\nu}{T}\right). \tag{30}$$

Es ist somit u/n^3 oder $u(\nu)\, q^3$ eine universelle, vom speziellen durchstrahlten Medium unabhängige Funktion.

Die Analogie mit dem Wienschen Gesetz tritt vielleicht noch stärker hervor, wenn wir an Stelle des elastischen Stoßes der Teilchen, die Reflexion der entsprechenden Materiewellen an der bewegten Gefäßwand unseren Betrachtungen zugrunde legen, ganz ebenso wie man beim Beweise des Wienschen Gesetzes die Reflexion der elektromagnetischen Wellen am bewegten Spiegel benutzt, um die zu (5, a—c) analogen Gleichungen für die Änderung von Frequenz und Einfallswinkel herzuleiten. Statt von den „ε-Bestandteilen" des Gases könnten wir dann von den entsprechenden Wellenbündeln der Materiewellen sprechen und im übrigen den Beweis des Verteilungsgesetzes (24) vollkommen parallel zum Wienschen Gesetz der Hohlraumstrahlung führen. Daß wir so tatsächlich zu den Gleichungen (5, a—c) kommen, erkennt man so:

---

[1]) M. Planck, Theorie der Wärme. S. 160. Leipzig 1930.

Die Phase φ der Materiewelle sei $\varphi = 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)$, wobei x die längs der Wellennormale genommene Abszisse ist. Nehmen wir die positive Koordinatenrichtung ξ senkrecht zur Wand und nach unten, die Koordinate η parallel zur Wand und nach links gerichtet an, ist schließlich noch ϑ der Einfallswinkel der Welle, so ergibt sich $x = \xi\cos\vartheta + \eta\sin\vartheta$ und die Phase der Welle erhält die Form

$$\varphi = 2\pi\left(\nu t - \frac{\xi\cos\vartheta + \eta\sin\vartheta}{\lambda}\right). \tag{31}$$

Mit den de Broglieschen Beziehungen

$$\varepsilon = h\nu, \quad g = \frac{h}{\lambda} \tag{31 a}$$

ergibt sich für die Phase der einfallenden Welle

$$\varphi_1 = \frac{2\pi}{h}[\varepsilon_1 t - g_1(\xi\cos\vartheta_1 + \eta\sin\vartheta_1)]. \tag{32}$$

Analog erhält man für die reflektierte Welle

$$\varphi = \frac{2\pi}{h}[\varepsilon t - g(-\xi\cos\vartheta + \eta\sin\vartheta)]. \tag{33}$$

Wenn sich die Wand mit der Geschwindigkeit v der auffallenden Welle entgegenbewegt, so hat man $\xi = -vt$ zu schreiben. Nun müssen aber die Phasen φ_1 und φ der einfallenden bzw. der reflektierten Welle an der Wand für alle Zeiten übereinstimmen. Setzt man daher $\xi = -vt$ in (32) und (33) ein, so hat man die Koeffizienten von t und η in φ_1 mit den entsprechenden in φ gleichzusetzen, was

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1 + g_1 v\cos\vartheta_1 &= \varepsilon - gv\cos\vartheta, \\ g_1\sin\vartheta_1 &= g\sin\vartheta \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

ergibt. Das aber sind die Beziehungen (5, a—c).

Nebenbei sei bemerkt, daß die hier besprochene Reflexion an der bewegten Wand in Verbindung mit den Gesetzen des elastischen Stoßes (5, a—c) bzw. (34) eine Methode ergibt, um die de Broglieschen Beziehungen (31 a) zu begründen. Denn einerseits finden wir aus Energie- und Impulssatz entsprechend den Gleichungen (3) und (4)

$$\varepsilon_1 + g_1 v\cos\vartheta = \varepsilon - gv\cos\vartheta, \tag{34a}$$

$$g_1\sin\vartheta_1 = g\sin\vartheta. \tag{34b}$$

Andererseits aber ergibt die Reflexion der Phasenwelle

$$\varphi = 2\pi\left[\nu t - \frac{\xi\cos\vartheta + \eta\sin\vartheta}{\lambda}\right],$$

(wenn ein Phasensprung ausgeschlossen wird!) an der bewegten Wand

$$\nu_1 + \frac{1}{\lambda_1} v \cos\vartheta = \nu - \frac{1}{\lambda} v \cos\vartheta. \tag{35a}$$

$$\frac{1}{\lambda_1} \sin\vartheta_1 = \frac{1}{\lambda} \sin\vartheta. \tag{35b}$$

Wenn also zwischen den mechanischen Größen ε, g und den undulatorischen ν, λ eine Relation bestehen soll, so kann sie somit nur die Gestalt der de Broglieschen Beziehungen (31a) haben. Denn dividieren wir (34b) durch (35b), so ergibt sich

$$g_1 \lambda_1 = g\lambda = h \quad (h \text{ ist eine Konstante!}). \tag{36a}$$

Durch Subtraktion von (34a) und (35a) erhält man aber mit Rücksicht auf (36a)

$$\varepsilon_1 - h\nu_1 = \varepsilon - h\nu = A \quad (\text{wobei } A \text{ wieder eine Konstante bedeutet}). \tag{36b}$$

(36a) und (36b) sind aber mit den de Broglieschen Beziehungen (B) (wenn $A = 0$ gesetzt wird) identisch.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

Zur Theorie des Elektronenmikroskops mit Anwendung auf rein magnetische Felder.

Von **R. Wallauschek** und **P. Bergmann** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1935.)

Es werden die allgemeinen Differentialgleichungen für Elektronenstrahlen in axialsymmetrischen Feldern nochmals kurz zusammenhängend dargestellt und für Gaußsche Dioptrik und für rein magnetische Felder spezialisiert. Es werden die durch rein magnetische Linsen vermittelten elektronenoptischen Abbildungen an Hand einiger Beispiele diskutiert und eine allgemeine Methode angegeben, um bei beliebiger Verteilung der magnetischen Feldstärke die optischen Konstanten des Systems zu bestimmen.

Für die Betrachtung des Bahnverlaufs bewegter Elektronen in einem Magnetfeld und deren Auswertung für eine optische Abbildung wurden fast durchweg die von H. Busch[1]) angegebenen Beziehungen für die optischen Konstanten verwendet. Die Ableitung dieser Formeln geschieht jedoch unter Voraussetzungen, die bei den praktischen Anwendungen nicht immer erfüllt zu sein scheinen. Die vorliegende Arbeit versucht, unter allgemeineren Voraussetzungen relativ leicht auswertbare Beziehungen für die Charakterisierung der elektronenoptischen Wirkungsweise eines Magnetfeldes zu liefern. Vor allem soll nach der von W. Glaser[2]) angegebenen allgemeinen Theorie der Weg zur Erlangung von Differentialgleichungen für Elektronenbahnen angegeben werden und im Anschluß daran die auf den Gaußschen Strahlengang spezialisierten Differentialgleichungen zur expliziten Durchrechnung von Kreisstrom und anderen Magnetfeldern verwendet werden. Die gleichfalls von Glaser entwickelte Bildfehlertheorie, auf die Durchrechnung spezieller Felder angewandt, soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

1. Herleitung des Variationsproblems für Elektronenbahnen im rotationssymmetrischen elektromagnetischen Feld.

Die relativistische Bewegungsgleichung eines Elektrons mit der Ruhmasse m_0 und der Ladung e im elektromagnetischen Feld, das charakterisiert ist durch das skalare Potential Φ und das Vektorpotential $\mathfrak{A}$

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\Phi, \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A} \tag{1a}$$

[1]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; Arch. f. Elektrotechn. **18**, 583, 1927, zitiert als B. — [2]) W. Glaser, Ann. d. Phys. **18**, 557, 1933, zitiert als G 1; ZS. f. Phys. **80**, 451, 1933, zitiert als G 2; ebenda **81**, 647, 1933, zitiert als G 3; ebenda **83**, 104, 1933, zitiert als G 4.

lautet $$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{m_0\,\mathfrak{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}} = -e\,\mathrm{grad}\,\Phi + \frac{e}{c}(\mathfrak{v}\times\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}). \tag{1}$$

Zur Umformung dieser Differentialgleichung in ein Variationsprinzip führt die Umkehrung des Weges, den man zur Herleitung der Euler-Lagrangeschen Gleichungen aus dem Hamiltonschen Prinzip verwendet.

Das Hamiltonsche Prinzip

$$\delta\int_{t_0}^{t_1} L\,(x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z})\,\mathrm{d}t = 0 \tag{2}$$

läßt sich in der bekannten Weise[1]) umformen zu

$$\int_{t_0}^{t_1}\left[\nabla L - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\dot{\nabla} L)\right]\delta\mathfrak{r}\,\mathrm{d}t = 0, \tag{2a}$$

wobei ∇ die übliche vektorielle Abkürzung für $\partial/\partial x, \ldots$ und $\dot{\nabla}$ die für $\partial/\partial\dot{x}, \ldots$ bedeutet. Die die Bahnkurven liefernden Euler-Lagrangeschen Differentialgleichungen von (2) sind dann die drei Gleichungen

$$\nabla L - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\dot{\nabla} L) = 0. \tag{2b}$$

Aus der Differentialgleichung (1) ergibt sich durch Umkehrung des skizzierten Weges das Variationsproblem

$$\int_{t_0}^{t_1}\left[-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{m_0\,\mathfrak{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}} - e\,\mathrm{grad}\,\Phi + \frac{e}{c}(\mathfrak{v}\times\mathrm{rot}\,\mathfrak{A})\right]\delta\mathfrak{r}\,\mathrm{d}t = 0. \tag{3a}$$

Mit Hilfe der leicht nachprüfbaren Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} -\int_{t_0}^{t_1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{m_0\,\mathfrak{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\,\delta\mathfrak{r}\,\mathrm{d}t &= \int_{t_0}^{t_1}\left\{\delta\left[m_0c^2\left(1-\sqrt{1-v^2/c^2}\right)\right] - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{m_0\,\mathfrak{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\,\delta\mathfrak{r}\right)\right\}\mathrm{d}t \\ &= \int_{t_0}^{t_1}\delta\left[m_0c^2\left(1-\sqrt{1-v^2/c^2}\right)\right]\mathrm{d}t \qquad (\delta\mathfrak{r}(t_0) = \delta\mathfrak{r}(t_1) = 0), \end{aligned}\right\} \tag{3b}$$

$$-\int_{t_0}^{t_1} e\,\mathrm{grad}\,\Phi\,\delta\mathfrak{r}\,\mathrm{d}t = -\int_{t_0}^{t_1}\delta(e\Phi)\,\mathrm{d}t, \tag{3c}$$

$$\left.\begin{aligned} \int_{t_0}^{t_1}\frac{e}{c}(\mathfrak{v}\times\mathrm{rot}\,\mathfrak{A})\,\delta\mathfrak{r}\,\mathrm{d}t &= \int_{t_0}^{t_1}\frac{e}{c}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}\,(\delta\mathfrak{r}\times\mathrm{d}\mathfrak{s}) = \int_{t_0}^{t_1}\frac{e}{c}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}\,\mathrm{d}\mathfrak{f} \\ &= \oint\frac{c}{e}\,\mathfrak{A}\,\mathrm{d}\mathfrak{s} = \delta\int_{t_0}^{t_1}\frac{e}{c}(\mathfrak{A}\mathfrak{v})\,\mathrm{d}t, \end{aligned}\right\} \tag{3d}$$

[1]) Frank-Mises, Bd. I, S. 230ff. II. Aufl.

erhält (3a) die übliche Form des Hamiltonschen Prinzips

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L \, \mathrm{d}t = \delta \int_{t_0}^{t_1} \left[m_0 c^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right) - e\Phi + \frac{e}{c} (\mathfrak{A}\,\mathfrak{v}) \right] \mathrm{d}t = 0. \quad (3)$$

Sieht man von der Massenvariabilität ab, so erhält L die einfachere Gestalt

$$L = \frac{m v^2}{2} - e\Phi + \frac{e}{c} (\mathfrak{A}\,\mathfrak{v}). \quad (3\,\mathrm{e})$$

In der folgenden Entwicklung soll immer der Ausdruck (3) verwendet werden; die einfachere Rechnung mit (3e) läuft ganz parallel mit der angegebenen.

Zur Elimination der Zeit t aus (3) ist es vorteilhaft, einen allgemeinen Parameter u durch

$$t = t(u), \qquad \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}u} = t' \quad (4\mathrm{a})$$

einzuführen. Sind x, y, z die Cartesischen Koordinaten des Elektrons und $\mathfrak{s}$ der Einheitsvektor in dessen Bahnrichtung, so erhält (3) die Form

$$\delta \int \left[m_0 c^2 \left(t' - \sqrt{t'^2 - \frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{c^2}} \right) - e\Phi t' + \frac{e}{c} \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}\, (\mathfrak{A}\,\mathfrak{s}) \right] \mathrm{d}u = \delta \int G(x, y, z, x', y', z', t')\, \mathrm{d}u = 0. \quad (4)$$

Die zu t' gehörende Euler-Lagrangesche Differentialgleichung dieses Variationsproblems liefert das Energieintegral

$$G_{t'} = m_0 c^2 - e\Phi - \frac{m_0 c^2 t'}{\sqrt{t'^2 - \dfrac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{c^2}}} = -E, \quad (5)$$

woraus sich $t' = f(x, y, z, x', y', z')$ errechnen läßt.

Geht $G(x, y, z, x', y', z', t')$ durch Einsetzen von $t' = f(x, y, z, x', y', z')$ in eine Funktion $F(x, y, z, x', y', z')$ über, so liefert das von t freie Variationsproblem

$$\delta \int (F + Ef)\, \mathrm{d}u = 0 \quad (6\mathrm{a})$$

als Extremalen wieder die Bahnkurven (1)[1]).

Es lautet explizit

$$\delta \int \left[\frac{1}{c} \sqrt{(E - e\Phi)(E - e\Phi + 2m_0 c^2)} + \frac{e}{c} (\mathfrak{A}\,\mathfrak{s}) \right] \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}\, \mathrm{d}u = 0. \quad (6)$$

Dieses Variationsproblem für die Elektronenbahnen ist das Analogon zu dem Fermatschen Prinzip für die Lichtstrahlen in der geometrischen Optik

$$\delta \int \mu \, \mathrm{d}s = \delta \int \mu \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}\, \mathrm{d}u = 0, \quad (7)$$

[1]) Spezialfall des Satzes von Routh; siehe auch Frank-Mises, Bd. II, S. 60. II. Aufl. Eine direkte Ableitung bei G 1, S. 561.

(μ = Brechungsexponent) („Hamiltonsche Analogie zwischen Optik und Mechanik"). Es können Elektronenbahnen im Felde $\mathfrak{A}$, Φ mit demselben mathematischen Formalismus behandelt werden wie Lichtstrahlen in einem Medium mit dem variablen Brechungsexponenten

$$\left.\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{c}\sqrt{(E - e\Phi)(E - e\Phi + 2m_0c^2)} + \frac{e}{c}(\mathfrak{A}\,\mathfrak{s}), \\ &= \mu_0 + \frac{e}{c}(\mathfrak{A}\,\mathfrak{s}). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Man definiert sinngemäß μ als den elektronenoptischen Brechungsexponenten des Feldes $\mathfrak{A}$, Φ. μ_0 ist dessen isotroper Anteil, zu dem beim Vorhandensein eines magnetischen Feldes noch ein anisotroper Anteil $e/c\,(\mathfrak{A}\,\mathfrak{s})$ hinzukommt.

Bei Vernachlässigung der Massenvariabilität ergibt sich auf demselben Wege für den Brechungsexponenten

$$\bar{\mu} = \sqrt{2m(E - e\Phi)} + \frac{e}{c}(\mathfrak{A}\,\mathfrak{s}) = \bar{\mu}_0 + \frac{e}{c}(\mathfrak{A}\,\mathfrak{s}). \tag{8a}$$

Es soll von nun an unter μ_0 der relativistische oder der klassische isotrope Anteil des Brechungsexponenten verstanden werden.

Das rotationssymmetrische Feld legt es nun nahe, in dem Variationsproblem (6) zu Zylinderkoordinaten r, φ, x überzugehen, wobei die x-Achse in die Symmetrieachse des Feldes gelegt werde,

$$x = x, \quad y = r\cos\varphi, \quad z = r\sin\varphi. \tag{9a}$$

Von dem Vektorpotential $\mathfrak{A}$ ist dann nur die Zirkularkomponente A_φ von Null verschieden[1])

$$A_r = A_x = 0, \quad A_\varphi = A(r, x). \tag{9}$$

In diesem Koordinatensystem erhält (6), wenn als Zeichen der Differentiation nach u wieder ein übergesetzter Punkt verwendet wird, die Gestalt

$$\delta\int\left(\mu_0\sqrt{\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2 + \dot{x}^2} + \frac{e}{c}A\,r\,\dot{\varphi}\right)\mathrm{d}\,u = \delta\int J(r, x, \dot{r}, \dot{\varphi}, \dot{x})\,\mathrm{d}\,u = 0. \tag{10}$$

Die in diesem Variationsproblem zu φ gehörende Euler-Lagrangesche Differentialgleichung liefert das Impulsintegral

$$J_{\dot{\varphi}} = \mu_0\frac{r^2\dot{\varphi}}{\sqrt{\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2 + \dot{x}^2}} + \frac{e}{c}A\,r = \text{const}. \tag{11}$$

Es soll nun die meist verwirklichte Annahme gemacht werden, daß die Elektronenbahnen im feldfreien Raum in Meridianebenen verlaufen (daß

[1]) G 3, S. 648.

also die ganze Anordnung zylindersymmetrisch ist, die emittierende Kathode auf der Achse des Feldes liegt), somit im feldfreien Raum $\dot{\varphi} = 0$ gilt; wegen des Verschwindens von A ist dort auch $J_{\dot{\varphi}} = 0$, und wegen der Konstanz von $J_{\dot{\varphi}}$ verschwindet es auch für den ganzen Verlauf. Mit $J_{\dot{\varphi}} = 0$ errechnet man aus (11)

$$\dot{\varphi} = -\frac{e A \sqrt{\dot{r}^2 + \dot{x}^2}}{c r \sqrt{\mu_0^2 - \frac{e^2}{c^2} A^2}}. \tag{11a}$$

$\dot{\varphi}$ läßt sich so aus (10) eliminieren; die Bahnkurven werden dann von dem Variationsproblem

$$\delta \int \sqrt{\mu_0^2 - \frac{e^2}{c^2} A^2}\, \sqrt{\dot{r}^2 + \dot{x}^2}\, \mathrm{d}u = 0 \tag{12}$$

geliefert.

Wird schließlich noch statt des Parameters u wieder die Achsenkoordinate x eingeführt

$$u = u(x), \quad \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} = u', \tag{13a}$$

so geht das die Meridianstrahlen liefernde Variationsproblem (12) über in

$$\delta \int \sqrt{\mu_0^2 - \frac{e^2}{c^2} A^2}\, \sqrt{1 + r'^2}\, \mathrm{d}x = \delta \int I(x, r, r')\, \mathrm{d}x = 0. \tag{13}$$

Die trotz des Verschwindens des Impulses um die x-Achse für Meridianstrahlen in einem anisotropen Medium auftretende Drehung der Meridianebene während des Verlaufs vom Objekt- zum Bildraum ergibt sich aus (11a) zu

$$\psi = -\int_{s_0}^{s_1} \frac{e A \sqrt{1 + r'^2}}{c r \sqrt{\mu_0^2 - \frac{e^2}{c^2} A^2}}\, \mathrm{d}x = -\int_{s_0}^{s_1} \varphi'(x, r, r')\, \mathrm{d}x, \tag{14}$$

wenn die „Scheitelpunkte" s_0 und s_1 die Achsenschnittpunkte zweier zu der Achse senkrechter Ebenen, der „Scheitelebenen", sind, die den Feldbereich ganz in ihrem Innern einschließen.

2. *Gaußscher Strahlengang.*

Für das rotationssymmetrische Magnetfeld gilt, wenn man vom Eigenfeld der bewegten Elektronen absieht, die Entwicklung[1])

$$A(r, x) = \frac{r}{2} H(x) - \frac{r^3}{2^2 \cdot 4} H''(x) + \frac{r^5}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6} H^{\mathrm{IV}}(x) \cdots, \tag{15}$$

[1]) G 3, S. 652ff. und B.

dabei ist $H(x)$ die längs der Symmetrieachse (x-Achse) vorgegebene x-Komponente der magnetischen Feldstärke.

Ebenso gilt für den Fall, daß die elektrische Raumladung $\varrho(r, x)$ symmetrisch um die x-Achse angeordnet ist und ϱ sich somit darstellen läßt als

$$\varrho(r, x) = \frac{1}{4\pi}\left(\varrho_0(x) + \varrho_2(x)\, r^2 + \varrho_4(x)\, r^4 + \cdots\right) \tag{16}$$

für Φ eine Entwicklung[1])

$$\Phi(r, x) = V(x) - \frac{r^2}{2} V_1(x) + \frac{r^4}{4} V_2(x) \cdots, \tag{17}$$

dabei ist $V(x)$ die längs der x-Achse vorgegebene Potentialfunktion und die Funktionen $V_1(x)$, $V_2(x)$, ... haben die Bedeutung

$$\left.\begin{aligned} V_1 &= \tfrac{1}{2}(V'' + \varrho_0), \\ V_2 &= V^{IV} + \varrho_0'' - 4\varrho_2 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{17a}$$

$\varrho_0(x)$ ist, wie aus (16) ersichtlich, die Verteilung der Raumladung längs der Symmetrieachse.

Für den Ausdruck $\mu_0^2 - \frac{e^2}{c^2} A^2$ lautet die Entwicklung bis zu Gliedern vierter Ordnung

$$\mu_0^2 - \frac{e^2}{c^2} A^2 = \alpha_0 + \alpha_2 \frac{r^2}{2} - \alpha_4 \frac{r^4}{4} + \cdots \tag{18}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{1}{c^2}\,(E - eV)\,(E - eV + 2m_0c^2), \\ \alpha_2 &= \frac{e}{c^2}\,(E - eV + m_0c^2)\,(V'' + \varrho_0) - \frac{e^2}{2c^2} H^2, \\ \alpha_4 &= \frac{e}{2c^2}(E - eV + m_0c^2)\,(V^{IV} + \varrho_0'' - 4\varrho_2) \\ &\quad - \frac{e^2}{4c^2}(V'' + \varrho_0)^2 - \frac{e^2}{4c^2} H H''. \end{aligned}\right\} \tag{18a}$$

Weiter ergibt sich für $\sqrt{\mu_0^2 - \frac{e^2}{c^2} A^2}$ die Entwicklung

$$\sqrt{\mu_0^2 - \frac{e^2}{c^2} A^2} = \beta_0 + \beta_2 \frac{r^2}{2} - \beta_4 \frac{r^4}{4} \cdots \tag{19}$$

[1]) G 3, S. 652ff. und B.

mit

$$\left.\begin{aligned} \beta_0 &= \frac{1}{c}\sqrt{(E-eV)\,(E-eV+2m_0c^2)}, \\ \beta_2 &= \frac{\alpha_2}{2\beta_0}, \\ \beta_4 &= \frac{\alpha_2+4\alpha_4\beta_0^2}{8\beta_0^3}, \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

dabei ist $\beta_0(x)$ der isotrope Anteil des Brechungsexponenten längs der Achse.

Unter Verwendung der Entwicklung

$$\sqrt{1+r'^2} = 1+\frac{r'^2}{2}-\frac{r'^4}{8}+\cdots \tag{20}$$

ergeben sich für die Integranden in (13) und (14) die Entwicklungen

$$I(x,r,r') = \beta_0+\tfrac{1}{2}(\beta_0 r'^2+\beta_2 r^2)-\tfrac{1}{4}\left(\frac{\beta_0}{2}r'^4-\beta_2 r'^2 r^2+\beta_4 r^4\right)\cdots \tag{21}$$

und

$$\varphi'(x,r,r') = \gamma_0+\tfrac{1}{2}(\gamma_0 r'^2-\gamma_2 r^2)\cdots \tag{22}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \gamma_0 &= \frac{e}{2c\beta_0}H, \\ \gamma_2 &= \frac{e}{8c\beta_0^2}(4\beta_2 H+\beta_0 H''). \end{aligned}\right\} \tag{22a}$$

Im Rahmen der Gaußschen Dioptrik, d. h. für achsennahe, flache Elektronenbahnen, genügt es, in der Entwicklung (21) nach dem Glied zweiter Ordnung in r, r' abzubrechen; für den Gaußschen Strahlengang lautet somit das Variationsprinzip

$$\delta\int[\beta_0+\tfrac{1}{2}(\beta_0 r'^2+\beta_2 r^2)]\,\mathrm{d}x = 0. \tag{23a}$$

Die Differentialgleichung der Bahnkurven ergibt sich als Euler-Lagrangesche Differentialgleichung von (23a) zu

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\beta_0(x)\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}x}\right] = \beta_2(x)\,r. \tag{23}$$

Für die Bilddrehung (14) sei

$$\psi_0 = -\int_{x_0}^{x_1}\gamma_0\,\mathrm{d}x = -\frac{e}{2c}\int_{x_0}^{x_1}\frac{H(x)}{\beta_0(x)}\,\mathrm{d}x \tag{24}$$

als Gaußsche Bilddrehung definiert.

Der Nachweis, daß durch die Bahnkurven nach (23) eine geometrisch-optische Abbildung vermittelt wird, ist leicht durchgeführt[1]).

3. Das rein magnetische Feld.

Im folgenden soll nun noch der Gaußsche Strahlengang im rein magnetischen Felde betrachtet werden, d. h. in den die Gaußsche Abbildung charakterisierenden Gleichungen (23), (24) ist $\Phi \equiv 0$ zu setzen. Es ergibt sich so für β_0, β_2, γ_0

$$\left.\begin{aligned} \beta_0 &= \frac{1}{c}\sqrt{E\,(E + 2 m_0 c^2)} = \mu_0, \\ \beta_2 &= -\frac{e^2}{4 c^2 \mu_0} H^2(x), \\ \gamma_0 &= \frac{e}{2 c \mu_0} H(x). \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Die Differentialgleichung der Bahnkurven lautet somit

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d} x^2} + l H^2(x)\, r = 0, \tag{26}$$

mit

$$l = \frac{e^2}{4 c^2 \mu_0^2} \tag{27}$$

und die Gaußsche Bilddrehung ist gegeben durch

$$\psi_0 = -\frac{e}{2 c \mu_0} \int_{x_0}^{x_1} H(x)\, \mathrm{d} x. \tag{28}$$

Schließlich kann man noch in μ_0 für die Energie E bei Einführung der Röhrenspannung V_0 setzen:

$$E = e V_0 \tag{29}$$

und somit

$$\mu_0 = \frac{e}{c}\sqrt{V_0\,(V_0 + 2\eta c^2)}; \quad \eta = \frac{m_0}{e}; \tag{30}$$

$$l = \frac{1}{4 V_0\,(V_0 + 2\eta c^2)}. \tag{31}$$

Beispiele:

a) Der Kreisstrom. Die x-Komponente $H(x)$ der magnetischen Feldstärke längs der Achse (x-Achse) eines Kreisstromes lautet bekanntlich

$$H(x) = \frac{2\pi i n \varrho^2}{c\,(\varrho^2 + x^2)^{3/2}}, \tag{32}$$

[1]) Siehe auch G 4.

(ϱ = Radius des Stromkreises, i = Stromstärke, n = Anzahl der Windungen) wenn der Nullpunkt in den Mittelpunkt des Stromkreises verlegt wird. Nach Einführung von ϱ als Längeneinheit erhält die Differentialgleichung für den Gaußschen Strahlengang die Form

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}\, x^2} + a \frac{r}{(1 + x^2)^3} = 0, \tag{33}$$

dabei hat a (die Größen i, V_0 im absoluten Maßsystem gemessen) nach (31), (32) die Bedeutung

$$a = \frac{\pi^2 n^2 i^2}{V_0 (V_0 + 2 \eta c^2) c^2} \tag{34}$$

oder umgerechnet ins praktische Maßsystem (i in Ampere, V_0 in Volt)

$$a = \frac{900 \pi^2 n^2 i^2}{V_0 (V_0 + 1018 \cdot 10^5)}. \tag{35}$$

a wird bei allen praktischen Anwendungen eines Kreisstromes bestimmt kleiner als Eins sein[1]). Zur Auflösung der Differentialgleichung (33) verwendet man zweckmäßig die beiden Ansätze

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{(1 + x^2)^n}, & r_2 &= x \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b_n}{(1 + x^2)^n}, \\ r_1' &= x \sum_{n=2}^{\infty} \frac{c_n}{(1 + x^2)^n}, & r_2' &= \sum_{n=2}^{\infty} \frac{d_n}{(1 + x^2)^n} \\ c_n &= -2 (n - 1) a_{n-1}, & d_n &= \frac{a}{2n} b_{n-2}, \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

die zusammen ein Fundamentalsystem ergeben, so daß sich eine beliebige Lösung darstellen läßt als eine Linearkombination

$$r(x) = c_1 \cdot r_1(x) + c_2 \cdot r_2(x) \tag{37}$$

der beiden partikulären Integrale r_1 und r_2.

Durch Einsetzen der Ansätze in (33) und Koeffizientenvergleich ergeben sich für die Koeffizienten der Potenzreihen, wenn $a_0 = 1$, $b_0 = 1$ gesetzt wird, die Rekursionsformeln

$$a_n = 2 \frac{n - 1}{2n + 1} a_{n-1} - \frac{a}{2n (2n + 1)} a_{n-2}, \tag{38}$$

$$b_n = 2 \frac{n - 1}{2n - 1} b_{n-1} - \frac{a}{2n (2n - 1)} b_{n-2}. \tag{39}$$

[1]) M. Knoll u. E. Ruska geben als verwendete Röhrenspannung an: 1500 bis 75000 Volt; ZS. f. Phys. **78**. 318. 1932.

Für einen festen Wert von x sind die partikulären Lösungen (36) Potenzreihen in a, die für $|x| \geqq 1$ (x in ϱ als Einheit gemessen) gut konvergieren. Der Konvergenzbeweis für $|x| > 0$ ist leicht erbracht.

Das Feld des Kreisstromes sei zunächst eingeschlossen zwischen zwei zur Kreisstromebene symmetrischen, parallelen Scheitelebenen S_0, S_1, d. h. innerhalb der beiden Ebenen soll die durch (32) gegebene Feldstärke herrschen, außen hingegen soll sie beständig Null sein. Die Elektronenbahnen werden dann im Außenraum (Objekt- und Bildraum) geradlinig verlaufen, innerhalb der Scheitelebenen jedoch nach Differentialgleichung (33), und ihre Meridianebenen werden beim Durchlaufen des Feldraumes die durch (28) gegebene Bilddrehung erfahren.

Die beiden partikulären Lösungen r_1, r_2, (36) haben nun folgende Eigenschaften:

Da r_1 eine gerade Funktion ist, stellt es einen Strahl dar, dessen geradlinige Teile im Objekt- und im Bildraum symmetrisch zur Kreisstromebene

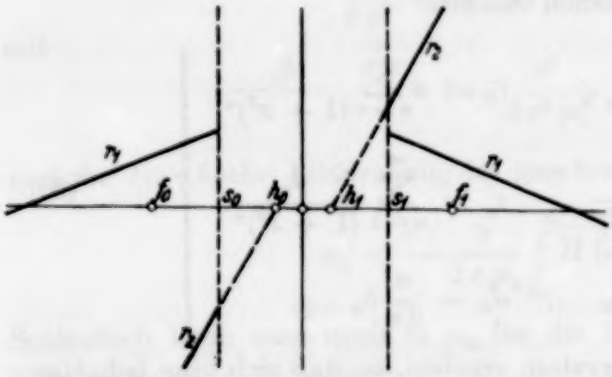


Fig. 1. Lage der Haupt- und Brennpunkte in der Gaußschen Dioptrik.

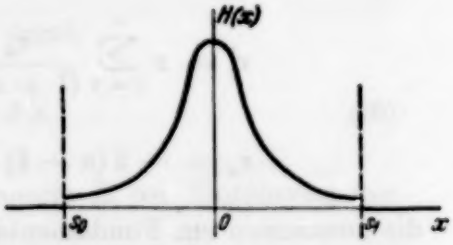


Fig. 2. Feldverlauf beim Kreisstrom mit Scheitelebenen bei + 3 und − 3.

liegen. Dieser Strahl wird im Objektraum festgelegt durch $r_1(s_0)$, $r_1'(s_0)$ und im Bildraum durch $r_1(s_1)$, $r_1'(s_1)$. r_2 hingegen ist eine ungerade Funktion, sie stellt den Strahl dar, dessen geradlinige Teile im Objekt- und Bildraum zueinander parallel sind. Dieser Strahl wird im Objektraum festgelegt durch $r_2(s_0)$, $r_2'(s_0)$ und im Bildraum durch $r_2(s_1)$, $r_2'(s_1)$.

Im Rahmen der Gaußschen Dioptrik ergibt nun der Strahl r_2 in seinen Achsenschnittpunkten die Hauptpunkte des optischen Systems, und die Entfernung der Achsenschnittpunkte des Strahles r_1 von dem entsprechenden Hauptpunkt liefert die doppelte Brennweite (Fig. 1). (Wegen der Symmetrie der Lösungen ist $f_0 = f_1$). Durch diese beiden Angaben sind die optischen Eigenschaften des Systems vollständig charakterisiert.

Zunächst möge eine Abbildung durch das zwischen den Scheitelebenen $s_0 = -3$, $s_1 = +3$ eingeschlossene Feld versucht werden, d. h. außerhalb dieser beiden Scheitelebenen soll das Feld beständig Null sein, in den Scheitelebenen soll es unstetig auf den durch (32) gegebenen Wert springen, um innerhalb der Scheitelebenen beständig nach (32) zu verlaufen (Fig. 2). Für die Reihen (36) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} r_1(-3) &= 1 - 10^{-3}\cdot 0{,}531\, a + 10^{-7}\cdot 0{,}778\, a^2 - 10^{-11}\cdot 0{,}52\, a^3 + \cdots \\ r_1'(-3) &= 0 - 10^{-3}\cdot 0{,}656\, a + 10^{-6}\cdot 0{,}193\, a^2 - 10^{-10}\cdot 0{,}193\, a^3 + \cdots \\ r_2(-3) &= -3 + 10^{-2}\cdot 0{,}272\, a - 10^{-6}\cdot 0{,}516\, a^2 + 10^{-10}\cdot 0{,}544\, a^3 - \cdots \\ r_2'(-3) &= 1 + 10^{-2}\cdot 0{,}250\, a - 10^{-5}\cdot 0{,}111\, a^2 + 10^{-9}\cdot 0{,}140\, a^3 - \cdots \end{aligned}\right\} \quad (40)$$

Berechnet man die optischen Konstanten auf die angegebene Art, so ergibt sich

$$h_0 = -h_1 = -10^{-1}\cdot 0{,}102\, a + 10^{-4}\cdot 0{,}294\, a^2 \ldots, \quad (41)$$

$$f_0 = f_1 = -\frac{1}{a}\cdot 10^3 \cdot 0{,}77 + 1{,}67 \ldots \quad (42)$$

Für die Haupt- und Brennpunkte ergibt sich also die durch Fig. 3 gekennzeichnete Lage; es kann also eine reelle optische Abbildung in diesem Falle nicht zustande kommen.

Rückt man die Scheitelpunkte in die Punkte -1 und $+1$, so daß jetzt nur noch in dem kürzeren Bereich eine von Null verschiedene Feldstärke herrscht, so ergibt sich für die optischen Konstanten

$$h_0 = -h_1 = -10^{-1}\cdot 0{,}977\, a + 10^{-2}\cdot 0{,}73\, a^2 \ldots \quad (43)$$

$$f = -\frac{1}{a}\cdot 10^2 \cdot 0{,}12 + 0{,}60 \ldots \quad (44)$$

Werden also die Scheitelebenen näher aneinander gerückt, so wandern die Brennpunkte näher an die ihnen entsprechenden Räume heran. Für $s_0 = -1$, $s_1 = +1$ ist jedoch in der Lage der Brennpunkte noch keine qualitative Änderung gegenüber dem vorher besprochenen Falle erreicht.

Es hätte nun nicht viel Sinn, die Scheitelebenen noch näher aneinander rücken zu lassen. Ein solcher Fall ließe sich praktisch wohl auch nicht annähernd verwirklichen, weil durch Anbringung von Polschuhen in so ge-

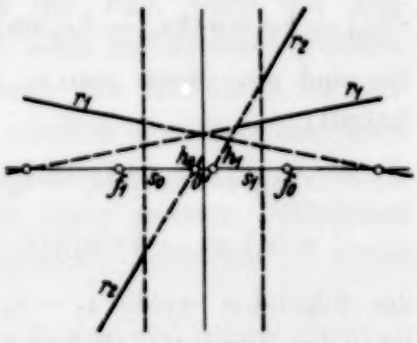


Fig. 3. Lage der Haupt- und Brennpunkte beim Kreisstrom.

ringen Entfernungen auch der Feldverlauf im Innern wesentlich modifiziert würde und auch nicht angenähert (32) entspräche.

Dieses negative Ergebnis ist deshalb von Bedeutung, weil es zeigt, daß die bisherige Annahme, man könne beliebige, dünne magnetische Linsen für die Rechnung durch das Feld eines Kreisstromes ersetzen, unhaltbar ist. Denn entweder konzentriert man das Feld auf einen sehr engen Bereich, dann hat man nicht die optischen Eigenschaften des Kreisstromes, oder das Feld ist das eines Kreisstromes, dann bedeutet die Annahme eines kurzen Feldverlaufs eine Ungenauigkeit, die selbst die qualitativen Eigenschaften des Feldes nicht erkennen läßt.

Erfolgversprechender scheint die Aufgabe zu sein, Felder endlicher Länge mit konstanter Feldstärke und die Aneinanderreihung mehrerer solcher Felder zu untersuchen, da sich hierdurch die Möglichkeit ergibt, experimentell ausgemessene Felder mit beliebigem Feldstärkeverlauf durch „Treppen" zu approximieren, eine Aufgabe, die rechnerisch leicht durchführbar ist.

b) Das konstante Feld. Das Feld habe im Bereich (s_0, s_1) die konstante Feldstärke H_x, während es außerhalb dieses Bereichs beständig Null sei. Es werde ferner der Ausdruck

$$\frac{e H_x}{2 c \mu_0} = k \tag{45}$$

gesetzt. Dann lautet die Differentialgleichung für die Bahnkurven innerhalb des Feldbereichs:

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d} x^2} + k^2 r = 0. \tag{46}$$

Die allgemeine Lösung (d. h. das Fundamentalsystem) und der erste Differentialquotient, genommen an den beiden Scheitelebenen lauten dann:

$$\left.\begin{aligned} r(s_0) &= c_1 \sin(k s_0) + c_2 \cos(k s_0), \quad r(s_1) = c_1 \sin(k s_1) + c_2 \cos(k s_1), \\ r'(s_0) &= k c_1 \cos(k s_0) - k c_2 \sin(k s_0), \; r'(s_1) = k c_1 \cos(k s_1) - k c_2 \sin(k s_1). \end{aligned}\right| \tag{47}$$

Sie sind also, wenn man c_1 und c_2 eliminiert, durch die Beziehung verknüpft:

$$\left.\begin{aligned} r(s_1) &= \cos[k(s_1 - s_0)] \cdot r(s_0) + \frac{1}{k} \sin[k(s_1 - s_0)] \cdot r'(s_0), \\ r'(s_1) &= -k \sin[k(s_1 - s_0)] \cdot r(s_0) + \cos[k(s_1 - s_0)] \cdot r'(s_0). \end{aligned}\right| \tag{48}$$

Im folgenden werde $s_1 - s_0 = l$ gesetzt. Durch die Gleichungen (48) ist jeder geraden Bahnkurve im Objektraum eine gerade Bahnkurve im Bildraum eindeutig zugeordnet, man kann also auch den Schnittpunkt des

Bildstrahls mit der x-Achse ξ_1 in Abhängigkeit von dem Schnittpunkt des Objektstrahls mit der x-Achse ξ_0 berechnen:

$$\xi_1 = \frac{\xi_0 \left\{ s_1 + \frac{1}{k} \operatorname{ctg}(k\,l) \right\} + (s_1 - s_0) \frac{1}{k} \operatorname{ctg}(k\,l) - s_0 s_1 - \frac{1}{k^2}}{\xi_0 - s_0 + \frac{1}{k} \operatorname{ctg}(k\,l)}. \tag{49}$$

In der Form der Linsengleichung geschrieben:

$$\frac{1}{s_0 + \frac{1 - \cos(k\,l)}{k \sin(k\,l)} - \xi_0} + \frac{1}{\xi_1 - s_1 + \frac{1 - \cos(k\,l)}{k \sin(k\,l)}} = k \sin(k\,l). \tag{50}$$

Die optischen Konstanten Brennweite f und Abszissen der Hauptebenen h_0, h_1 sind also:

$$\left.\begin{aligned} f &= \frac{1}{k \sin(k\,l)}, \quad h_0 = s_0 + \frac{1 - \cos(k\,l)}{k \sin(k\,l)}, \\ h_1 &= s_1 \frac{1 - \cos(k\,l)}{k \sin(k\,l)}. \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

Es ist nun von Interesse, diese Beziehungen etwas ausführlicher zu diskutieren; denn so, wie man das elektrische Feld durch eine Aufeinanderfolge von dünnen Schichten mit konstantem, aber von Schicht zu Schicht verschiedenem Brechungsindex ersetzen bzw. approximieren kann, genau so läßt sich eine magnetische Linse in eine Folge einzelner Elementarlinsen zerlegen, die durch dünne Scheiben konstanter magnetischer Feldstärke realisiert sind. Deshalb kann man sich die Wirkungsweise magnetischer Linsen am bequemsten an dem rechnerisch einfachsten Fall einer Linse mit konstanter Feldstärke klarmachen.

Aus (51) geht hervor, daß die Brechkraft $1/f$ der Linse zunächst mit ihrer Länge wächst, dann aber wieder kleiner wird und sogar negative Werte annehmen kann. Das letztere ist der Fall, wenn der Ausdruck $k\,l$ zwischen π und 2π liegt. Aber auch bei kürzeren Feldern, wenn etwa $k\,l$ zwischen $\pi/2$ und π liegt, kann eine Abbildung im feldfreien Bildraum unmöglich werden, wenn nämlich der Bildpunkt noch im Feldbereich liegt. Diese Verhältnisse verdeutlichen die Fig. 4 und 5. Da diese Überlegungen sinngemäß auch für einen anderen Feldverlauf gelten, ist es erstrebenswert, eine möglichst große Feldstärke in einem möglichst kurzen Bereich zu konzentrieren.

c) Aneinandersetzung mehrerer konstanter Felder. Die durch die Gleichungen (48) gegebene linear-homogene Transformation der Größen $r(s_0)$

und $r'(s_0)$ in $r(s_1)$ und $r'(s_1)$ läßt sich durch eine Matrix darstellen, und zwar bedeutet in unserem Falle die Matrix

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \tag{52a}$$

eine abgekürzte Schreibweise für das linear-homogene Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned} r(s_1) &= a_{11}\, r(s_0) + a_{12}\, r'(s_0), \\ r'(s_1) &= a_{21}\, r(s_0) + a_{22}\, r'(s_0). \end{aligned}\right| \tag{52}$$

Für die Linse mit konstanter Feldstärke lautet die Matrix also nach (48)

$$A = \begin{pmatrix} \cos(k\,l) & +\dfrac{1}{k}\sin(k\,l) \\ -k\sin(k\,l) & \cos(k\,l) \end{pmatrix}. \tag{53}$$

Läßt man nun die Elektronen nacheinander zwei Felder mit konstanter, aber verschiedener Feldstärke durchlaufen, die so angeordnet sind, daß die vordere Scheitelebene des zweiten Feldes mit der hinteren des ersten zusammenfällt, so bedeutet das, daß die Größen $r(s_1)$ und $r'(s_1)$, die durch Transformation aus den Größen $r(s_0)$, $r'(s_0)$ hervorgegangen sind, ihrerseits durch eine weitere Transformation in die Größen $r(s_2)$, $r'(s_2)$ übergeführt werden. Die zwei- oder mehrmalige Ausführung solcher linear-homogener Transformationen hintereinander läuft nun auf die Multiplikation der entsprechenden Matrizen hinaus. Die Matrix M eines Systems aus n Stufen konstanter Feldstärke wird also erhalten durch die Multiplikation:

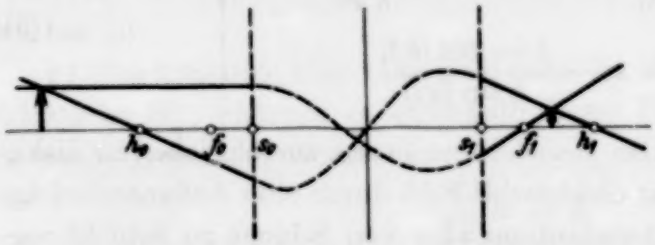


Fig. 4. Optische Abbildung bei konstanter Feldstärke und negativer Brechkraft: $k\,l > \pi$.

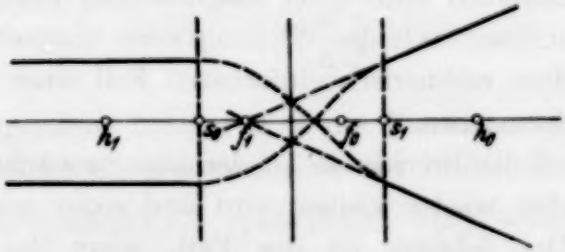


Fig. 5. Optische Abbildung bei konstanter Feldstärke: $\pi/2 < k\,l < \pi$.

$$M = A_n A_{n-1} A_{n-2} A_{n-3} \cdots A_3 A_2 A_1. \tag{54}$$

Dabei ist das Produkt zweier Matrizen bekanntlich definiert durch die Gleichung

$$\begin{pmatrix} a_{11} a_{12} \\ a_{21} a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} b_{12} \\ b_{21} b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}\, b_{11} + a_{12}\, b_{21} & a_{11}\, b_{12} + a_{12}\, b_{22} \\ a_{21}\, b_{11} + a_{22}\, b_{21} & a_{21}\, b_{12} + a_{22}\, b_{22} \end{pmatrix}. \tag{55}$$

Hat man aber einmal die Glieder von M ausgerechnet, die mit m_{11}, m_{12}, m_{21}, m_{22} bezeichnet werden mögen, so lassen sich wieder auf dieselbe Weise wie vorher die optischen Konstanten ausrechnen. Es wird dabei zunächst angenommen, daß über die Beziehungen zwischen Brennweite rechts und Brennweite links nichts bekannt ist. Dann ergibt die Rechnung für die optischen Konstanten:

$$\left.\begin{aligned} f_0 &= -\frac{m_{11}m_{22}-m_{12}m_{21}}{m_{21}}, & f_1 &= -\frac{1}{m_{21}},\\ h_0 &= s_0-\frac{m_{11}m_{22}-m_{12}m_{21}-m_{22}}{m_{21}}, & h_1 &= s_1+\frac{1-m_{11}}{m_{21}}. \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

Die hier auftretende Matrizendeterminante ist aber gleich 1. Denn es gilt allgemein, daß die Determinante eines Matrizenprodukts gleich dem Produkt der Determinanten der Einzelmatrizen ist. Da die Matrix jeder einzelnen Stufe die Form (53) hat, ist die Determinante jeder Einzelmatrix 1, also auch die Determinante des Produkts. Daraus folgt, daß die Brennweite links und rechts gleich sein muß, und man erhält die optischen Konstanten in der einfacheren Form:

$$f=-\frac{1}{m_{21}}, \qquad h_0=s_0-\frac{1-m_{22}}{m_{21}}, \qquad h_1=s_1+\frac{1-m_{11}}{m_{21}}. \tag{57}$$

Diese Form kann aber für *jede* magnetische Linse in Ansatz gebracht werden, da sich jeder Feldverlauf mit beliebiger Genauigkeit durch einen stufenförmigen Verlauf approximieren läßt. Es ist also allgemein bei einer magnetischen Linse die Brennweite links gleich derjenigen rechts.

Für die Lateralvergrößerung ergibt sich nach dem zweiten Linsengesetz:

$$\frac{\eta_1}{\eta_0}=\frac{\xi_1-h_1}{\xi_0-h_0}. \tag{58}$$

Führt man die Multiplikation der Matrizen für ein dreiteiliges, symmetrisches Feld durch, wobei die auf den Mittelteil bezüglichen Größen mit dem Index 2, die auf einen Außenteil bezüglichen mit dem Index 1, ferner die Länge einer Stufe wieder mit l_ν bezeichnet werden möge, so ergibt sich für die optischen Konstanten:

$$\left.\begin{aligned} f &= \frac{1}{k_1\left\{\cos(k_2l_2)\sin(2k_1l_1)+\sin(k_2l_2)\left[\frac{k_2}{k_1}\cos^2(k_1l_1)-\frac{k_1}{k_2}\sin^2(k_1l_1)\right]\right\}},\\ h_0 &= s_0+f\left[1-\cos(k_2l_2)\cos(2k_1l_1)+\frac{1}{2}\left(\frac{k_1}{k_2}+\frac{k_2}{k_1}\right)\sin(k_2l_2)\sin(2k_1l_1)\right],\\ h_1 &= s_1-f\left[1-\cos(k_2l_2)\cos(2k_1l_1)+\frac{1}{2}\left(\frac{k_1}{k_2}+\frac{k_2}{k_1}\right)\sin(k_2l_2)\sin(2k_1l_1)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

Dieser Ausdruck erscheint bereits so kompliziert, daß die Erweiterung auf Felder mit beliebig vielen Teilen nur dann möglich erscheint, falls man spezielle Voraussetzungen über die Länge der einzelnen Teile des Feldes macht. Es ergibt sich nun eine bedeutende Vereinfachung, wenn man bei der Approximation eines empirisch ausgemessenen Feldes die einzelnen Stufen so wählt, daß das Produkt aus Feldstärke und Länge einer Stufe für jede Stufe denselben Wert hat, also auch das Produkt $k_\nu l_\nu = \alpha$ eine Konstante ist. Diese Forderung ist keine Einschränkung der allgemeinen Verwendbarkeit der so erhaltenen Beziehungen, denn es läßt sich bei genügend kleiner Wahl von α auch so jede einzelne Stufe beliebig schmal wählen. Die Matrix (53) nimmt dann die Form an:

$$A_\nu = \begin{pmatrix} \cos\alpha & +\frac{1}{k_\nu}\sin\alpha \\ -k_\nu \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}, \tag{60}$$

und die nach (54) definierte Matrix M_n nimmt, wie sich leicht durch vollständige Induktion nachweisen läßt, die Form an:

$$\left.\begin{aligned}
m_{11} &= \cos^n\alpha - \sum_{2}^{n}\sum_{1}^{\nu-1}\frac{k_\mu}{k_\nu}\cos^{n-2}\alpha\sin^2\alpha \\
&\quad + \sum_{4}^{n}\sum_{3}^{\tau-1}\sum_{2}^{\sigma-1}\sum_{1}^{\nu-1}\frac{k_\sigma k_\mu}{k_\tau k_\nu}\cos^{n-4}\alpha\sin^4\alpha - \cdots, \\
m_{12} &= +\sum_{1}^{n}\frac{1}{k_\mu}\cos^{n-1}\alpha\sin\alpha \\
&\quad - \sum_{3}^{n}\sum_{2}^{\sigma-1}\sum_{1}^{\nu-1}\frac{k_\nu}{k_\sigma k_\mu}\cos^{n-3}\alpha\sin^3\alpha + \cdots, \\
m_{21} &= -\sum_{1}^{n} k_\mu\cos^{n-1}\alpha\sin\alpha \\
&\quad + \sum_{3}^{n}\sum_{2}^{\sigma-1}\sum_{1}^{\nu-1}\frac{k_\sigma k_\mu}{k_\nu}\cos^{n-3}\alpha\sin^3\alpha - \cdots, \\
m_{22} &= \cos^n\alpha - \sum_{2}^{n}\sum_{1}^{\nu-1}\frac{k_\nu}{k_\mu}\cos^{n-2}\alpha\sin^2\alpha \\
&\quad + \sum_{4}^{n}\sum_{3}^{\tau-1}\sum_{2}^{\sigma-1}\sum_{1}^{\nu-1}\frac{k_\tau k_\nu}{k_\sigma k_\mu}\cos^{n-4}\alpha\sin^4\alpha - \cdots
\end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Geht man zu stetigen Feldverläufen über, wird also $\cos\alpha = 1$, $\sin\alpha = \alpha = k\,\mathrm{d}x$, so gehen die Summen in Integrale über:

$$\left.\begin{aligned}
m_{11} &= 1 - \int_{s_0}^{s_1}\int_{s_0}^{x_2} k^2(x_1)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 + \int_{s_0}^{s_1}\int_{s_0}^{x_4}\int_{s_0}^{x_3}\int_{s_0}^{x_2} k^2(x_1)\,k^2(x_3)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_3\,\mathrm{d}x_4 - \cdots,\\
m_{12} &= (s_1 - s_0) - \int_{s_0}^{s_1}\int_{s_0}^{x_3}\int_{s_0}^{x_2} k^2(x_2)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_3\\
&\quad + \int_{s_0}^{s_1}\int_{s_0}^{x_5}\int_{s_0}^{x_4}\int_{s_0}^{x_3}\int_{s_0}^{x_2} k^2(x_2)\,k^2(x_4)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_3\,\mathrm{d}x_4\,\mathrm{d}x_5 - \cdots,\\
m_{21} &= -\int_{s_0}^{s_1} k^2(x_1)\,\mathrm{d}x_1 + \int_{s_0}^{s_1}\int_{s_0}^{x_3}\int_{s_0}^{x_2} k^2(x_1)\,k^2(x_2)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_3 - \cdots,\\
m_{22} &= 1 - \int_{s_0}^{s_1}\int_{s_0}^{x_2} k^2(x_2)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 + \int_{s_0}^{s_1}\int_{s_0}^{x_4}\int_{s_0}^{x_3}\int_{s_0}^{x_2} k^2(x_2)\,k^2(x_4)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_3\,\mathrm{d}x_4 - \cdots.
\end{aligned}\right\} \quad (62)$$

Durch Einsetzen in (57) erhält man die bereits von W. Glaser[1]) auf anderem Wege gefundene Formel für die Brechkraft einer magnetischen Linse. Die Integralreihen konvergieren, wie sich durch Majorisierung von k durch eine feste obere Schranke leicht zeigen läßt[2]), besser als trigonometrische Reihen, und zwar um so besser, je kürzer das Feld ist. Berücksichtigt man bei kurzen Feldern nur das erste bzw. die ersten zwei Integralausdrücke jedes Matrizengliedes, so ergeben sich die beiden für kurze Linsen angenähert richtigen Beziehungen:

$$f \sim \frac{1}{\int_{s_0}^{s_1} k^2(x)\,\mathrm{d}x}, \quad (63)$$

$$h_1 \sim h_2 \sim \frac{\int_{s_0}^{s_1} x\,k^2(x)\,\mathrm{d}x}{\int_{s_0}^{s_1} k^2(x)\,\mathrm{d}x}. \quad (64)$$

D. h.: Die Brennweite einer kurzen Linse ist in erster Näherung gleich der Brennweite der Linse mit konstanter Feldstärke, die dieselbe Länge hat

[1]) G 1, S. 577. — [2]) G 1, S. 576.

und bei der der Ausdruck $k^2 \cdot l$ gleich dem Integral $\int_{s_0}^{s_1} k^2 \, \mathrm{d}x$ der betrachteten Linse ist. Ferner fallen die Hauptebenen in erster Näherung zusammen, und zwar mit einer Ebene, die man als eine Art „Schwerpunktsebene der Funktion k^2" bezeichnen könnte. Bei symmetrischem Feldverlauf ist das die Symmetrieebene.

Es muß aber gesagt werden, daß die Bedeutung der Formeln (61) für die numerische Rechnung ebenso wie die der Integraldarstellung nicht allzu groß sein dürfte, weil sich die mehrfachen Integrale eigentlich nur für ganze, rationale Funktionen ohne Schwierigkeiten geschlossen auswerten lassen. Dagegen dürfte es weniger schwierig sein, bei einem *ausgemessenen* Verlauf der Feldstärke direkt die Formeln (54) in Verbindung mit (57) anzuwenden. Es sei daher im folgenden nur ein sehr einfacher Feldverlauf zur Illustrierung durchgerechnet, nämlich ein Trapez.

d) Trapezförmiger Feldverlauf. Das Feld habe die in Fig. 6 angedeutete Form. Zur Berechnung wird es zweckmäßig in drei Teile zerlegt, die Länge des ersten sei l_1, die des zweiten l_2, die des dritten l_3, die Höhe des mittleren Teiles sei h. Für den linearen Anstieg werde zur Berechnung der Matrix die Entwicklung (62) verwendet, für den mittleren Teil (53), die Matrix des dritten erhält man durch folgende Überlegung: Es werde eine Linse mit bekannter Matrix A gerade umgekehrt, indem der ganze Feldverlauf an irgendeiner zur Achse senkrechten Ebene gespiegelt wird. Dann folgt aus der Tatsache, daß die Differentialgleichung (46) nur Ableitungen gerader Ordnung enthält, daß man die Bahnkurven in dem neuen System durch Spiegelung an derselben Ebene erhält. In den Gleichungen (52) sind also nur s_0 mit s_1 zu vertauschen, ferner bei den ersten Ableitungen die Vorzeichen umzukehren, und um die Matrix $\bar{A}$ zu erhalten, sind die so gewonnenen Gleichungen nach $r(s_1)$ und $r'(s_1)$ zu entwickeln. Es ergibt sich dann, daß sich die Matrix $\bar{A}$ von der alten Matrix A nur dadurch unterscheidet, daß die Glieder a_{11} und a_{22} miteinander vertauscht sind.

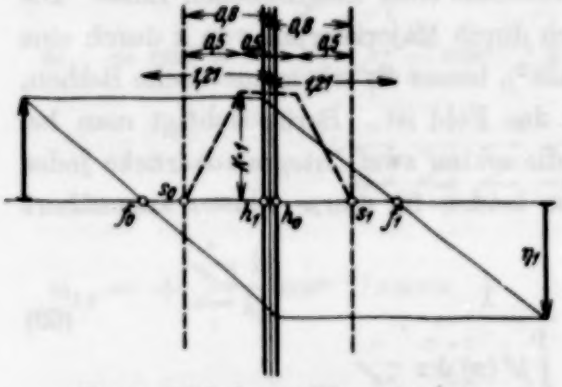


Fig. 6. Optische Abbildung bei trapezförmigem Verlauf der Feldstärke.

Es genügt also die Berechnung der Matrix für linearen Anstieg, um auch gleichzeitig die Formel für den linearen Abfall zu erhalten. Für die drei Matrizen ergeben sich dann folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \begin{pmatrix} \sum_0^\infty (-1)^\nu \prod_{\varrho=1}^{\nu} \frac{1}{3\varrho(3\varrho-1)} h^\nu l_1^{2\nu} & \sum_0^\infty (-1)^\nu \prod_{\varrho=1}^{\nu} \frac{1}{3\varrho(3\varrho+1)} h^\nu l_1^{2\nu+1} \\ \frac{1}{2}\sum_1^\infty (-1)^\nu \prod_{\varrho=2}^{\nu} \frac{1}{(3\varrho-1)(3\varrho-3)} h^\nu l_1^{2\nu-1} & \sum_0^\infty (-1)^\nu \prod_{\varrho=1}^{\nu} \frac{1}{3\varrho(3\varrho-2)} h^\nu l_1^{2\nu} \end{pmatrix} \\ A_2 &= \begin{pmatrix} \cos(\sqrt{h}\, l_2), & +\frac{1}{\sqrt{h}} \sin(\sqrt{h}\, l_2) \\ -\sqrt{h}\sin(\sqrt{h}\, l_2), & \cos(\sqrt{h}\, l_2) \end{pmatrix} \\ A_3 &= \begin{pmatrix} \sum_0^\infty (-1)^\nu \prod_{\varrho=1}^{\nu} \frac{1}{3\varrho(3\varrho-2)} h^\nu l_3^{2\nu} & \sum_0^\infty (-1)^\nu \prod_{\varrho=1}^{\nu} \frac{1}{3\varrho(3\varrho+1)} h^\nu l_3^{2\nu+1} \\ \frac{1}{2}\sum_0^\infty (-1)^\nu \prod_{\varrho=2}^{\nu} \frac{1}{(3\varrho-1)(3\varrho-3)} h^\nu l_3^{2\nu-1} & \sum_0^\infty (-1)^\nu \prod_{\varrho=1}^{\nu} \frac{1}{3\varrho(3\varrho-1)} h^\nu l_3^{2\nu} \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \quad (65)$$

Die Multiplikation dieser drei Matrizen möge nun unter der Spezialisierung durchgeführt werden, daß l_1, l_2, l_3 alle gleich $^1/_2$, $h = 1$ ist. D. h. bei einer Röhrenspannung von 10000 Volt, daß die maximale Feldstärke 673,2 Gauß beträgt. Dann ergeben sich als numerische Werte für die drei Matrizen:

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \begin{pmatrix} 0{,}9587 & 0{,}4896 \\ -0{,}2458 & 0{,}9175 \end{pmatrix} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0{,}8776 & 0{,}4794 \\ -0{,}4794 & 0{,}8776 \end{pmatrix} \\ A_3 &= \begin{pmatrix} 0{,}9175 & 0{,}4896 \\ -0{,}2458 & 0{,}9587 \end{pmatrix}. \end{aligned}\right\} \quad (66)$$

Durch Multiplikation der drei Matrizen erhält man $M = A_3 A_2 A_1$

$$M = \begin{pmatrix} 0{,}3324 & 1{,}0631 \\ -0{,}8248 & 0{,}3324 \end{pmatrix}. \quad (67)$$

Daraus ergeben sich die optischen Konstanten zu

$$f = 1{,}2125 \text{ cm}, \quad h_0 = s_0 + 0{,}8095 \text{ cm}, \quad h_1 = s_0 + 0{,}6905 \text{ cm}, \quad (68)$$

und die Gaußsche Bilddrehung, die bei Einführung von k die Form hat:

$$\psi = -\int_{s_0}^{s_1} k(x)\, \mathrm{d}x \quad (69)$$

ergibt sich zu -1 oder in Graden zu $-57^0\,18'$.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

Über die Aggregation von Aerosolen mittels Schallwellen.

Von **O. Brandt** und **H. Freund** in Köln.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1935.)

Es wird an Hand von mikrokinematographischen Aufnahmen das Verhalten eines Aerosols während der Einwirkung intensiver kurzer Schallwellen beschrieben. Durch Fallgeschwindigkeitsmessungen wird die Teilchenvergrößerung in Abhängigkeit von der Schallamplitude größenordnungsmäßig bestimmt. Weiterhin werden Konzentrationsbestimmungen des Aeosols vor und nach der Schalleinwirkung mitgeteilt.

Die Koagulation von Aerosolen unter der Einwirkung intensiver Schallwellen innerhalb eines günstigen Frequenzbereiches führt, wie wir gezeigt haben[1]), innerhalb eines Zeitraumes von wenigen Sekunden zu einer hochprozentigen Ausfällung der Schwebeteilchen. Man hat schon früher gelegentlich versucht, durch starke Lufterschütterung das Absinken von Schwebepartikeln aus Gasen zu beschleunigen. Die Ergebnisse entsprachen jedoch nicht den Erwartungen; zudem waren die Versuche so undefiniert, daß die physikalischen Vorgänge dabei nicht eindeutig zu übersehen waren. Es läßt sich daher über einen Zusammenhang mit dem von uns beschriebenen Effekt vorerst nichts aussagen. Auch liegt der von uns als günstig erkannte Frequenzbereich von etwa 6,5 bis 25 kHz weit oberhalb der anderweitig benutzten Bereiche. Bei neueren Versuchen erhielten wir auch bis weit ins Ultraschallgebiet[2]) eine deutlich koagulierende Wirkung der Schallenergie.

Um den Vorgang der Ausfällung der Aerosole näher zu untersuchen, wurden mikrophotographische und mikrokinematographische Aufnahmen des Aerosols vor, während und nach der Beschallung gemacht. Vor allem war die Frage zu entscheiden, ob als Ursache der Ausfällung eine Zentrifugierung der Teilchen an die Rohrwände infolge der in Schallrohren auftretenden Wirbel und Zirkulationen zu gelten hätte, oder ob es sich um eine echte Aggregation der Partikel im Gasraum selbst etwa durch kinetische Zusammenstöße handelte. Die direkten mikroskopischen Beobachtungen (es gelang, auch das Aerosol während des Vorganges zu projizieren) wie auch die photographischen Aufnahmen entschieden diese Frage eindeutig zugunsten der Aggregation.

---

[1]) O. Brandt u. H. Freund, ZS. f. Phys. **92**, 385, 1934. — [2]) Bei der Ausdehnung der Versuche ins Ultraschallgebiet hat Herr Privatdozent Dr. Hiedemann uns freundlichst beraten. Hierfür und für viele wertvolle Diskussionen zur vorliegenden Arbeit möchten wir ihm auch an dieser Stelle danken.

Die elektro-akustische Anordnung ist dieselbe, wie sie schon für die früher mitgeteilten Versuche Verwendung fand[1]). Als Schallgeber dient ein Magnetostriktionsstab mit kolbenförmigen Endstücken, der von der Schwingspule des Röhrensenders angeregt wird. Die Schwingungsamplitude ist regulierbar durch den Kondensator des Schwingkreises. Die Messung der Schwingungsamplitude geschieht mikroskopisch am Ende des Stabes. Der Schwingstab steht senkrecht und ragt mit dem Kopfende in ein ebenfalls senkrecht angebrachtes Schallrohr. Dieses besteht aus dem Mittelstück A und den Endstücken B und C (Fig. 1). Das Mittelstück ist ein Vierkantglasrohr (13×13 mm^2). Die Endstücke sind Vierkantmessingrohre von gleichem Querschnitt. Im oberen Endstück befindet sich ein dicht schließender Schieber S. Im unteren Stück sind die Beobachtungskammern K_1 und K_2 angebracht. Die Wände der Kammer K_2 bestehen aus zwei Deckgläschen, deren gegenseitiger Abstand 0,7 mm beträgt. Diese Kammer wurde zu den mikrophotographischen Aufnahmen benutzt. Für die Dunkelfeldbeleuchtung diente eine für den speziellen Zweck günstige Anordnung. Die Zentralblende b wurde durch einen Mikroskopkondensor M günstiger Brennweite auf der Vorderlinse des Beobachtungsobjektivs O abgebildet, so daß kein direktes Licht einfallen konnte. Die mikrophotographischen Aufnahmen wurden mit einem kleinen Kinoapparat gemacht.

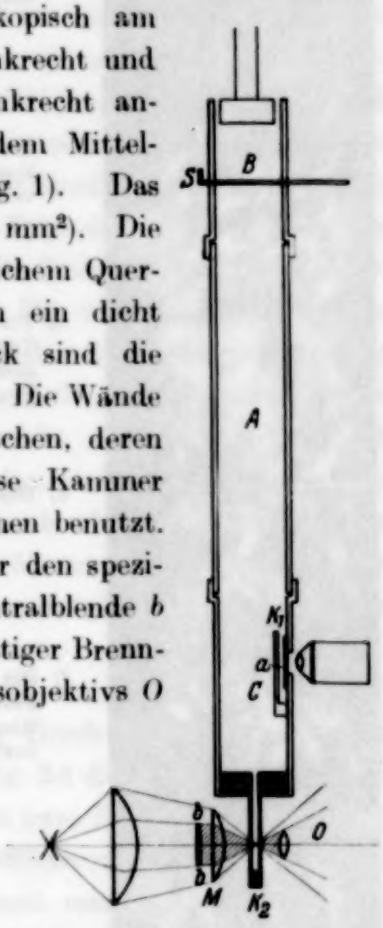


Fig. 1. Schallrohr mit Beobachtungskammern.

Zu Fallzeitmessungen diente die Kammer K_1. Die im Kanal a fallenden Teilchen wurden senkrecht zur Blickrichtung nach bekannter Methode beleuchtet. Zur Bestimmung der Fallgeschwindigkeit wurde die Zeit gemessen, in der die Teilchen zwei im Okular des Mikroskops angebrachte Marken passieren.

Für die im folgenden beschriebenen mikrophotographischen Untersuchungen und die anschließend mitgeteilten Messungen der Teilchenvergrößerung aus den Fallgeschwindigkeiten ist die stoffliche Natur des benutzten Aerosols belanglos. Da nur die spezifische Kolloidnatur, vor allem der Dispersitätsgrad, für das allgemeine Verhalten im Schallfeld maßgebend

[1]) O. Brandt u. H. Freund, l. c.

a) Das Aerosol vor der Schalleinwirkung.

b) Beginn der Schalleinwirkung.

c) Beginn der Aggregation. Es erscheinen vergrößerte Teilchen.

d) Die aggregierten Teilchen bewegen sich in unregelmäßigen Bahnen.

e) Desgleichen.

f) Die Teilchen sind durch die Aggregation weiter vergrößert.

g) Desgleichen.

h) Das Aerosol nach dem Abschalten der Schallquelle. Die sehr stark vergrößerten Teilchen fallen senkrecht ab.

i) Desgleichen.

Fig. 2.

ist, lassen sich die an einem beliebigen Aerosol gewonnenen Ergebnisse auf alle Aerosole übertragen. Ein durch die stoffliche Natur bedingtes unterschiedliches Verhalten kann nur dadurch hervorgerufen werden, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen ein Aneinanderhaften der Teilchen mehr oder weniger begünstigt. Dies dürfte aber nur in wenigen Extremfällen von maßgebendem Einfluß sein. Aus diesen Gründen hielten wir uns dazu berechtigt, ein chemisch so wenig homogenes Sol wie Tabakrauch als Versuchsnebel zu benutzen und die daran gemachten Erfahrungen zu verallgemeinern. Es ist auch belanglos, daß wir es mit einem stark ungleichteiligen Aerosol zu tun haben, da durch die Schalleinwirkung das Aerosol doch sogleich stark anisodispers wird.

Mikrokinematographische Aufnahmen während der Schalleinwirkung. Die mikrokinematographischen Aufnahmen wurden in der oben beschriebenen Anordnung gewonnen. Da es nicht möglich ist, die gesamten Bildserien, die jeweils eine Filmlänge von mehreren Metern umfassen, mitzuteilen, wurden aus den einzelnen Abschnitten des Vorganges typische Bilder ausgewählt

(Agfa Isochromfilm, Bildfrequenz etwa 15 Bilder je Sekunde). Das erste Bild der Serie (Fig. 2a) zeigt das Aerosol im Anfangszustand. Nach Einschalten der Schallquelle (Richtung des Schalles von oben nach unten) mit zunächst geringer Schwingungsenergie beginnen die Teilchen zu schwingen. Sie nehmen gleichzeitig an einer allgemeinen translatorischen Bewegung in Richtung der Rohrachse teil. Es ist wahrscheinlich, daß die Richtung dieser allgemeinen Bewegung von der speziellen Lage des Beobachtungsortes zu den Schwingungsknoten und Bäuchen abhängt, da es sich bei dieser Bewegung offenbar um die allgemeine Zirkulation[1]) des Gases von den Knotenpunkten nach den Schwingungsbäuchen handelt. Dies ist für das vorliegende Problem unwesentlich. Typisch ist, daß in diesem Stadium der Schalleinwirkung sich noch alle Teilchen im Gesichtsfeld zueinander parallel in stetigen Bahnen bewegen. Fig. 2b zeigt eine Aufnahme aus diesem Stadium. Bei weiterer Steigerung der Schallenergie wird ein Punkt erreicht, bei dem sehr plötzlich größere Teilchen erscheinen, die an der allgemeinen gleichgerichteten Bewegung nicht mehr teilnehmen. In Fig. 2c ist dieser Augenblick festgehalten. Bei einigen Teilchen ist die Bewegungsrichtung der vorherigen Aufnahme noch erhalten. Die durch den stärkeren Lichteindruck erkennbaren vergrößerten Teilchen dagegen beschreiben unregelmäßige Bahnen. In dem hier festgehaltenen Augenblick hat offenbar die Aggregation soeben eingesetzt.

Die vergrößerten Teilchen beginnen dann, sich in unregelmäßigen, oft scharf geknickten Bahnen mit erheblicher Geschwindigkeit durch das Gas zu bewegen. Bemerkenswert ist z. B. in Fig. 2d die Bahn in der rechten unteren Ecke der Aufnahme. Es scheinen dort zwei Bahnen in eine zu verlaufen. Dies ließe sich als einzelner Aggregationsvorgang zweier Partikel deuten. In den Aufnahmen Fig. 2d, e erkennt man auch viele weitere unregelmäßige und zum Teil scharf geknickte Bahnen. (Die verwaschenen Lichtflecke in den Aufnahmen rühren wahrscheinlich von lichtstarken Teilchenbahnen außerhalb der Einstellebene her. Daß sie sich im Bild d und e so stark bemerkbar machen, liegt an der für diese beiden Aufnahmen notwendigen sehr kontrastreichen photographischen Entwicklung.

In Fig. 2f ist die Aggregation weiter fortgeschritten. Die hellen Endpunkte in den beiden unregelmäßigen Bahnen im linken oberen Teil des Bildes f sind wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, daß sich dort die Teilchen senkrecht zur Bildebene bewegt haben. Bemerkenswert ist auch die Spiralbahn in der rechten Hälfte des Bildes g. (Solche Spiralbahnen

[1]) E. N. da C. Andrade, Phil. Trans. (A) **230**, 413, 1932; Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 445, 1932.

zeigen sich häufig. Ebenfalls sind oft regelmäßige sinusförmige Bahnen zu beobachten, deren Schwingungsamplitude senkrecht zu der Schallschwingung steht. Da sich eine Gesetzmäßigkeit hierfür noch nicht finden ließ, haben wir diese Aufnahmen noch nicht mitgeteilt.)

Nach Ausschalten der Schallquelle fallen die durch Aggregation stark vergrößerten Partikel mit einer gegenüber den unaggregierten Teilchen (Fig. 2a) erheblichen Geschwindigkeit abwärts. Bild i zeigt die Bahnen abfallender Teilchen. Die zwischen Bild a und i liegende Zeit ist in der Größenordnung von 2 bis 3 sec. Wenn wir die Ergebnisse der kinematographischen Aufnahmen durch direkte mikroskopische Beobachtungen ergänzen, so läßt sich folgendes feststellen: Die unaggregierten kleinen Teilchen nehmen an der Schwingung des Gases teil und erscheinen je nach ihrer Amplitude als größere oder kleinere Striche in Richtung der Rohrachse. Gleichzeitig werden sie von der allgemeinen Zirkulation zwischen Knotenpunkten und Schwingungsbäuchen mitgenommen. Sobald die Teilchen durch Aggregation vergrößert sind, zeigen sie ein wesentlich anderes Verhalten. Sie bewegen sich in völlig unregelmäßigen Bahnen durch den Gasraum. Während dieser Bewegung vergrößern sie sich durch Aggregation weiter. Die scharfen Knicke in den Bahnen können vielleicht durch Zusammenstöße erklärt werden, obgleich in keiner Aufnahme der stoßende Partner sichtbar ist. Möglicherweise handelt es sich um kleine, sehr schnelle Teilchen, deren Bahnen sich im Bilde nicht abgezeichnet haben. Wiederum ändert sich das Verhalten der Teilchen, nachdem sie durch Aggregation eine gewisse Größe überschritten haben. Sie bewegen sich jetzt, ohne an der Schwingung des Gases teilzunehmen, in gleichmäßigen Bahnen und folgen der allgemeinen Zirkulation zwischen Schwingungsknoten und Schwingungsbäuchen.

Wir hoffen durch weitere mikrokinematographische Aufnahmen höherer Bildfrequenz den Vorgang noch weiter aufschließen zu können. Die Bildfrequenz bei den obigen Aufnahmen betrug etwa 15 Bilder je Sekunde[1]).

Bestimmung der Teilchenvergrößerung aus der Fallgeschwindigkeit. Um die Vergrößerung der Teilchen während der Beschallung quantitativ erfassen zu können, wurden Fallzeitmessungen in ultramikroskopischer

[1]) Die Amplitude der mitschwingenden Teilchen läßt sich als Funktion der Frequenz und des Teilchenradius auch in dem von W. König (Ann. d. Phys. **42**, 353, 549, 1891) nicht erfaßten Gebiet der bei Aerosolen vorliegenden Teilchengrößen bestimmen. Der Verlauf dieser Funktion im Bereich der benutzten Frequenzen erlaubt eine weitgehende Auswertung in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Hierüber wird in Kürze berichtet werden.

Anordnung gemacht. Nach der Stokes-Cunninghamschen Formel ist es möglich, aus der Fallgeschwindigkeit die Teilchengröße zu berechnen. Der Fehler[1]), den wir machen, indem wir das spezifische Gewicht der Teilchen zu 1 setzen, ist für die größenordnungsmäßige Bestimmung, auf die es uns zunächst nur ankam, belanglos. Zudem kann der Fehler auf das Resultat nur so einwirken, daß die berechnete Teilchenvergrößerung geringer ist als die wirkliche. Als Versuchsnebel diente vorerst wieder Tabakrauch, da auch für diese Versuche nur die Kolloidnatur maßgebend ist.

Die Untersuchungsmethode ist folgende. Im Mikroskop wurde vor und nach der Beschallung die Fallzeit möglichst schneller im Gesichtsfeld fallender Teilchen bestimmt. Es ist eine starke Schwankung der Fallzeiten zu erwarten, da das Aerosol stark anisodispers und es bei der subjektiven Beobachtung nur beschränkt möglich ist, die schnellsten Teilchen zu erfassen. Um diesen Fehler auszugleichen, wurden sehr viele Fallzeitmessungen nacheinander gemacht, was durch die Registrierung mittels eines Morseapparates ermöglicht wurde, auf dessen Registrierstreifen gleichzeitig Zeitmarken in Abständen von 1 sec automatisch geschrieben wurden. Die unten mitgeteilten Werte sind jeweils Mittelwerte aus etwa 50 Einzelmessungen ($\pm$ 40% max. Schwankung).

Die Fallzeiten der unaggregierten Teilchen wurden 0, 10, 20 und 180 Minuten nach Einfüllen des Rauches gemessen. Sie wachsen erwartungsgemäß mit dem Alter des Rauches, da die größten Teilchen zuerst sedimentieren. Die Teilchengröße schwankt zwischen etwa 2 und 0,3 μ.

Tabelle 1.

Schwingstab-amplitude mm	Fallzeit für 1 mm sec	Radius in μ	Verhältnis der Radien r/r_0	Verhältnis der Massen m/m_0
0	2	1,8	—	—
$9 \cdot 10^{-3}$	1,3	2,3	1,28	2,1
$18 \cdot 10^{-3}$	0,56	3,7	2,06	8,7
$36 \cdot 10^{-3}$	0,4	4,3	2,4	13,6
$54 \cdot 10^{-3}$	0,06	10,5	5,85	200

In anderen Meßreihen wurde das Aerosol 1 Minute nach Einfüllen durch Öffnen des Schiebers S der Schallwirkung ausgesetzt. Die jeweilige Amplitude des Schwingstabes wurde vorher mikroskopisch gemessen. Unmittelbar nach der Schalleinwirkung wurden wieder Fallzeitmessungen vorgenommen. Die Ergebnisse einer solchen Meßreihe sind in der Tabelle 1

[1]) H. S. Patterson u. R. Whytlaw Gray, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 302, 1926.

zusammengestellt. Die jeweilige Beschallungsdauer betrug hier 5 sec. Die erste Rubrik gibt die Schwingstabamplitude wieder. In Rubrik 2 ist die Fallzeit, in Rubrik 3 der Teilchenradius, in Rubrik 4 das Verhältnis zwischen den Teilchenradien vor und nach der Beschallung angegeben. In Rubrik 5 ist das entsprechende Verhältnis für die Teilchenmassen eingetragen.

Mit der bei diesen Versuchen erreichten Schwingstabamplitude (Frequenz etwa 10 kHz) war also eine Vergrößerung auf das 200fache der Anfangsmasse zu erzielen, d. h. also, daß sich durchschnittlich 200 Einzelteilchen zu einem Aggregat vereinigt haben. In anderen Versuchen ließ sich sogar, allerdings unter Benutzung von Bestwerten, eine Vergrößerung auf das Mehrtausendfache feststellen. Da die Teilchenvergrößerung mit der Schwingstabamplitude, wie die Tabelle zeigt, stark wächst, ist bei weiterer Steigerung der Energie noch eine erhebliche Verstärkung des Effektes zu erwarten. Eine Steigerung der Schwingungsamplitude um eine Zehnerpotenz ist aber durchaus möglich und nur durch fehlende apparative Mittel bisher noch nicht erfolgt.

Untersuchungen über den Grad der Ausfällung. Wichtig für das ganze Problem ist die Vollständigkeit der Ausfällung. Es muß irgendeine Minimalkonzentration geben, bei der der gegenseitige Abstand der Teilchen so groß ist, daß die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens der Teilchen selbst bei intensiver Schalleinwirkung gleich Null ist. Diese minimalste Teilchenkonzentration (Teilchen pro cm^3) wurde größenordnungsmäßig festgestellt. Es wurde so vorgegangen, daß Nebel hoher Teilchenkonzentration eingefüllt, jeweils einige Zeit beschallt und mit der nächsten Beschallung sodann gewartet wurde, bis die vergrößerten Partikel sedimentiert waren. Vor jeder neuen Schalleinwirkung wurde die Teilchenkonzentration des noch vorliegenden Restrauches bestimmt. Die Anfangskonzentration vor der Beschallung wurde durch Auswägen der in einem bestimmten Volumen vorhandenen Aerosolmenge festgestellt. Die Teilchenkonzentrationen nach der Beschallung ließen sich, da sie wesentlich geringer sind, nach bekannter Methode durch Auszählen im Ultramikroskop messen. In der Tabelle ist in Rubrik 1 die Gesamtdauer der Schalleinwirkung notiert (Schallamplitude am Schwingstab $54 \cdot 10^{-3}$ mm). In Rubrik 2 ist die Teilchenkonzentration (Teilchen pro cm^3) und in Rubrik 3 die Gewichtskonzentration (mg/m^3) eingetragen.

Solange das Aerosol stark anisodispers ist, lassen sich Gewichtskonzentrationen und Teilchenkonzentrationen nicht ineinander umrechnen. Erst nach der Beschallung sind die Partikel des Restrauches ziemlich gleich-

teilig, wie sich aus Fallzeitmessungen ergab, so daß diese Umrechnung möglich ist.. Es findet also eine Abnahme der Gewichtskonzentration von $1{,}1 \cdot 10^4$ auf 3,25 mg/m³ statt. Der Rückstand ist 0,03% des Anfangsrauches. Die „Filterleistung" ist also 99,97%[1]).

Tabelle 2.

Gesamtschalldauer sec	Teilchen im cm³	Gewichtskonzentration mg/m³
0	—	$1{,}1 \cdot 10^4$
5	$38 \cdot 10^4$	—
10	$4 \cdot 10^4$	6,5
20	$2 \cdot 10^4$	3,25
30	$2 \cdot 10^4$	3,25

Gleichzeitig zeigen die Messungen jedoch, daß unterhalb einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^4$ Teilchen/cm³ unter den vorliegenden akustischen Bedingungen keine Aggregation mehr zu erwarten ist. Dieser Restrauch bleibt also bestehen.

Ist c_1 die anfängliche Teilchenkonzentration, c_2 die Teilchenkonzentration des Restnebels und werden p% ausgefällt, so ist also $p = 100\,(1 - c_2/c_1)$. Da c_2 unter vergleichbaren Bedingungen als Konstante anzusehen ist, nimmt p mit c_1 ab.

Dem Direktor des Kölner Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Rinkel, sind wir zu Dank verpflichtet für sein dauerndes Interesse und die Bereitwilligkeit, mit der er unsere Arbeiten unterstützte. Der Johann Hamspohn-Stiftung verdanken wir die Bereitstellung von Mitteln.

Köln, Physikalisches Institut der Universität, im Februar 1935.

[1]) Das in unserer letzten Arbeit (ZS. f. Phys. **92**, 385, 1934) auf S. 389 mitgeteilte Diagramm kann zu Irrtümern Anlaß geben, da die Kurven II und IV die Abszisse nicht erreichen. Die Ursache hierfür ist jedoch nicht ein noch vorhandener Restrauch, sondern eine Trübung der Glaswände durch niedergeschlagene Aerosolpartikel.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen.

Von **A. Recknagel** in Berlin-Reinickendorf.

(Eingegangen am 20. Februar 1935.)

Die Bothesche Formel für die Massenabsorptionskoeffizienten von Elektronenstrahlen wird abgeändert, indem das streuende Atom durch ein Thomas-Fermi-Kraftfeld angenähert wird.

In einer Arbeit unter dem obigen Titel hat Bothe[1]) einen Weg angegeben, wie man Massenabsorptionskoeffizienten α/ϱ für Elektronenstrahlen berechnen kann. Er erhält für den Absorptionskoeffizienten α die Formel

$$\alpha = 1{,}3 \cdot \lambda \tag{1}$$

mit

$$\frac{\lambda}{N} = \frac{1}{2} \int \vartheta^2 \cdot w(\vartheta)\, \mathrm{d}\omega. \tag{2}$$

Dabei bedeutet N die Zahl der Atome im cm³, $w(\vartheta)$ den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Ablenkung eines Elektrons um den Winkel ϑ.

Bothe berechnet λ[2]) mit Hilfe der klassischen Formeln für die Streuung unter der Annahme, daß das Atom eine Punktladung Ze sei, die von einer gleichmäßig mit negativer Ladung erfüllten Kugel vom Radius R umgeben ist. Er erhält unter diesen Annahmen

$$\frac{\lambda}{N} = \pi \left(\frac{2Ze^2}{mv^2}\right)^2 \left(\log \frac{R}{p_1} - \frac{11}{12}\right). \tag{3}$$

m = Masse, v = Geschwindigkeit des Elektrons, p_1 = kleinster Stoßabstand.

Da die Annahmen über den Atombau, welche der Formel (3) zugrunde liegen, ziemlich willkürlich sind und da in das Endergebnis noch die Parameter R und p_1 eingehen, die experimentellen Werten entnommen werden müssen, soll hier eine in theoretischer Hinsicht befriedigendere Formel

---

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **54**, 161, 1929. — [2]) W. Bothe, Handb. d. Phys. XXII/2, 17, 1933.

abgeleitet werden. Wir benutzen zu diesem Zweck die Elektronenverteilung im Atom, wie sie sich aus der Theorie von Thomas und Fermi ergibt und betrachten, wie Bothe, nur die elastische Streuung. An Stelle der klassischen Formel verwenden wir den Ausdruck, den die relativistisch-quantenmechanische Stoßtheorie liefert. Dieser lautet[1])

$$w(\vartheta)\,\mathrm{d}\omega = 2\pi \frac{e^4}{4m^2c^4}\left(\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\beta}\right)^4 \cdot \frac{Z^2(1-F)^2}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}}\left\{\frac{1}{1-\beta^2} - \frac{\beta^2}{1-\beta^2}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right\}\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta \qquad (4)$$

$$\cdot\, v = \beta \cdot c.$$

Der Atomformfaktor F ist die gleiche Funktion wie im nichtrelativistischen Falle. Diese ist z. B. tabuliert bei Mott und Massey[2]). Es ist aber zu beachten, daß das dort benutzte Argument

$$\xi = \frac{\sqrt{\mathrm{Volt}}}{Z^{1/3}} \cdot \sin\frac{\vartheta}{2}$$

im relativistischen Falle zu ersetzen ist durch

$$x = 506\,\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\frac{1}{Z^{1/3}}\sin\frac{\vartheta}{2}. \qquad (5)$$

Führt man in (4) mit Hilfe von (5) x als Variable ein, so ergibt sich

$$w(\vartheta)\,\mathrm{d}\omega = 8\pi\,\frac{Z^{4/3}}{506^2}\,\frac{1-\beta^2}{\beta^2}\,I(x)\left\{\frac{1}{1-\beta^2} - \frac{Z^{2/3}}{506^2}x^2\right\}x\,\mathrm{d}x. \qquad (4')$$

$I(x)$ ist die bei Mott und Massey tabulierte Funktion, dort $I(\Theta)\cdot\frac{1}{Z^{2/3}}$ genannt.

Aus (2), (4′) und (5) ergibt sich schließlich

$$\frac{\lambda}{N} = 16\pi\cdot\frac{Z^{4/3}}{506^2}\,\frac{1-\beta^2}{\beta^2}\left\{\frac{1}{1-\beta^2}J_1 - \frac{Z^{2/3}}{506^2}J_2\right\}. \qquad (6)$$

---

[1]) Siehe z. B. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1, Formeln (50, 1), (50, 2) und (51, 13). Die Anwendung dieser Formeln (erste Bornsche Näherung) für kleinere Geschwindigkeiten und sehr schwere Atome kann bedenklich erscheinen. — [2]) N. F. Mott u. H. S. W. Massey, Atomic Collisions, S. 126.

Dabei gilt

$$J_1 = \int_0^{x_0} \left(\arcsin \frac{x}{x_0}\right)^2 \cdot x\, I(x)\, \mathrm{d}x, \tag{7}$$

$$J_2 = \int_0^{x_0} \left(\arcsin \frac{x}{x_0}\right)^2 x^2\, I(x)\, \mathrm{d}x, \tag{8}$$

$$x_0 = 506 \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{1}{Z^{1/3}}. \tag{9}$$

Um die beiden Integrale J_1 und J_2 in einfacher Weise auswerten zu können, zerlegen wir die Integration durch eine Trennstelle $\bar{x} < x_0$ in zwei Teile. $\bar{x}$ soll dabei so gewählt werden, daß folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. $\arcsin x/x_0 = x/x_0$ für $x < \bar{x}$, und zwar für alle interessierenden Werte von x_0.

2. Für $x > \bar{x}$ soll es möglich sein, $I(x)$ durch die Rutherford-Formel zu ersetzen, d. h.

$$I(x) = 1{,}29 \cdot 10^{-15} \cdot \frac{1}{x^4}\ \mathrm{cm}^2. \tag{10}$$

Es wurde $\bar{x} = 25$ gewählt. Die Bedingung $\bar{x} < x_0$ bedeutet dann eine Beschränkung auf solche Werte von β und Z, daß

$$506 \cdot \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{1}{Z^{1/3}} > 25 \tag{11}$$

gilt. Unsere Forderung 2 ist bei dieser Wahl von $\bar{x}$ sehr genau erfüllt, die Bedingung 1 ist dagegen bei kleinen Geschwindigkeiten und sehr schweren Atomen nicht so gut erfüllt.

Man findet nun (in cm^2)

$$J_1 = \frac{1}{x_0^2} \int_0^{25} x^3\, I(x)\, \mathrm{d}x + \frac{1{,}29 \cdot 10^{-15}}{x_0^3} \int_{25/x_0}^{1} (\arcsin u)^2 \cdot \frac{\mathrm{d}u}{u^3}, \tag{7'}$$

$$J_2 = \frac{1}{x_0^3} \int_0^{25} x^5\, I(x)\, \mathrm{d}x + 1{,}29 \cdot 10^{-15} \int_{25/x_0}^{1} (\arcsin u)^2 \frac{\mathrm{d}u}{u}. \tag{8'}$$

Durch graphische Integration mit Hilfe der Tabelle von Mott und Massey ergab sich

$$\int_0^{25} x^3 I(x)\,\mathrm{d}x = 2{,}5 \cdot 10^{-15}, \tag{7''}$$

$$\int_0^{25} x^5 I(x)\,\mathrm{d}x = 3{,}6 \cdot 10^{-13}. \tag{8''}$$

Das in (7') noch verbleibende Integral läßt sich elementar ausführen, das zweite Integral in (8') kann mit Hilfe einer Formel von Borda[1]) in eine sehr schnell konvergierende Reihe entwickelt werden. Beim Einsetzen der Integrationsgrenzen ist zu beachten, daß wir an der unteren Grenze konsequenterweise arc sin $25/x_0$ durch $25/x_0$ zu ersetzen haben, d. h. wir vernachlässigen zweite und höhere Potenzen von $25/x_0$. Diese Vernachlässigung bedeutet selbst bei kleinen Geschwindigkeiten und schweren Atomen nur einen Fehler von wenigen Prozent. Es ergibt sich dann schließlich

$$J_1 = 1{,}48 \cdot 10^{-15} \frac{1-\beta^2}{\beta^2} \cdot \frac{Z^{2/3}}{506^2} \left\{ \log \frac{\beta^2}{1-\beta^2} - \frac{2}{3} \log Z + 4{,}55 \right\}, \tag{7'''}$$

$$J_2 = 1{,}48 \cdot 10^{-15} \cdot 0{,}57. \tag{8'''}$$

log bedeutet Zehnerlogarithmus.

Setzt man jetzt die Werte für J_1 und J_2 nach (7''') und (8''') in (6) ein so ergibt sich endlich

$$\frac{\lambda}{N} = 1{,}13 \cdot 10^{-24} Z^2 \frac{1-\beta^2}{\beta^4} \left\{ \log \frac{\beta^2}{1-\beta^2} - \frac{2}{3} \log Z + 4{,}55 - 0{,}57\,\beta^2 \right\} \mathrm{cm}^2, \tag{12}$$

$$\frac{\alpha}{\varrho} = 0{,}89 \cdot \frac{Z^2}{A} \cdot \frac{1-\beta^2}{\beta^4} \left\{ \log \frac{\beta^2}{1-\beta^2} - \frac{2}{3} \log Z + 4{,}55 - 0{,}57\,\beta^2 \right\} \mathrm{cm}^2/\mathrm{g}. \tag{13}$$

A = Atomgewicht der bremsenden Substanz. Der Gültigkeitsbereich dieser Formeln ergibt sich aus (11).

Diskussion. Um einen Überblick darüber zu bekommen, wie die Bothesche Formel durch (13) abgeändert wird, stellen wir zunächst einige der nach (13) berechneten Massenabsorptionskoeffizienten mit den entsprechenden Botheschen und den experimentellen Werten zusammen[2]).

[1]) W. Laska, Mathematische Formelsammlung, S. 32, Formel (10). — [2]) Vgl. W. Bothe, l. c., Tabelle 15.

Element	β	Nach Bothe	Nach (13)	Beobachtet
Al	0,3	2300	1700	2900
Al	0,6	100	92	83
Al	0,9	7,0	6,4	6,0
Ag	0,34	4300	3000	3070
Au	0,34	6800	4300	2880

Was beim Vergleich besonders auffällt, ist die Tatsache, daß die Botheschen Werte größer sind als die nach (13) berechneten. Mit steigender Geschwindigkeit nimmt nach beiden Formeln α/ϱ ab. Diese Abnahme ist nach (13) wegen des Faktors $\log \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$ schwächer als für die Botheschen Werte, und zwar so, daß für $\beta \to 1$ die Formel (13) größere Massenabsorptionskoeffizienten ergibt.

Wegen des Gliedes mit $\log Z$ ist der Verlauf von α/ϱ, als Funktion von Z betrachtet, nach (13) flacher als der der Botheschen Werte. Das bedeutet, daß (13) die experimentelle Abhängigkeit von Z etwas besser wiedergibt als die Bothesche Formel. Doch reicht diese Verbesserung nicht aus, um die theoretischen Werte den experimentellen ganz anzupassen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da nach Bothe wesentlich für den zu steilen Anstieg der theoretischen Massenabsorptionskoeffizienten mit Z die Vernachlässigung der Rückdiffusion ist.

Berechnung optischer Terme mit Hilfe des statistischen Potentials von Fermi.

Von **Ehrhard Hellmig** in Leipzig.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1935.)

Es werden die Rydberg-Korrektionen des Bogenspektrums für die s-, p-, d- und f-Terme berechnet[1]). Durch eine Ähnlichkeitsbetrachtung werden daraus die Kurven für die Funkenspektren erhalten. Die Theorie ist in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

1. Allgemeine Theorie. Für die Spektralterme gelten Rydberg-Formeln. Ihre Gültigkeit beruht darauf, daß für das betrachtete Elektron außerhalb des Atoms ein Coulomb-Feld herrscht. Im Innern des Atoms weicht das Potential vom Coulomb-Potential ab. Für kleine Energiewerte E haben die Wellenfunktionen für das Atompotential $V(r)$ und für ein zum Vergleich herangezogenes Coulomb-Potential pe/r (p = Zahl der im Rumpfe fehlenden Elektronen) genügend viele Nullstellen (Knoten), und es hat Sinn, von einer konstanten Phasendifferenz der beiden zu gleichen E gehörigen Wellenfunktionen außerhalb des Atoms zu sprechen. Ist $\Phi_a(r)$ die Phase der Wellenfunktion für das Atompotential mit der richtigen Randbedingung für $r = 0$, $\Phi_c(r)$ die Phase der Wellenfunktion für das Coulomb-Potential mit demselben Wert E und der Randbedingung für $r = 0$ (von Knoten zu Knoten soll sich Φ um 1 ändern), so ist die Rydberg-Korrektion

$$n - n^* = \Phi_a(r_0) - \Phi_c(r_0),$$

wo r_0 eine Stelle in großem Abstande vom Atom bedeutet. n und n^* sind Haupt- und effektive Quantenzahl. n^* ist definiert durch $E = -\frac{Rh}{n^{*2}} \cdot p^2$.

---

[1]) Die s-Terme wurden bereits berechnet von 1. E. Fermi, ZS. f. Phys. **49**, 550, 1928. In dieser Arbeit wird aber ein anderes (genähertes) Potential benutzt. 2. U. Fano, Lincei Rend. (6) **20**, 35, 1934. Das in dieser Arbeit benutzte Potential ist mit dem von uns benutzten identisch. 3. E. Fermi u. E. Amaldi, Reale Acc. d'It. (Cl. di fis., mat. e nat.) **6**, 1934. In dieser Arbeit wird ein wahrscheinlich besseres Potential benutzt, in dem die Rückwirkung des Leuchtelektrons auf sich selbst eliminiert ist. Der Unterschied gegen unser Potential erweist sich aber im Ergebnis als belanglos. Die von Fermi berechneten Phasen der s-Eigenfunktionen stimmen mit den unsrigen überein. Allerdings sind die von Fermi berechneten Rydberg-Korrektionen gegen die unsrigen (wohl durch ein Versehen) um $\approx 0{,}25$ zu hoch.

Die Rydberg-Korrektion α im engeren Sinne, d. h. der Grenzwert von $n - n^*$ für sehr große n ist also die Phasendifferenz der Wellenfunktionen für das Potential des Atoms und das Coulomb-Potential, beide gelöst für den Energiewert $E = 0$ mit der richtigen Randbedingung bei $r = 0$.

Die Wellenfunktion $\psi(r)$ für die s-, p-, d- . . .-Terme ($l = 0, 1, 2 \ldots$) ist gegeben durch die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r} + \left[\frac{2m^*}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\psi = 0, \tag{1}$$

wo $V(r) = -eU(r)$ die potentielle Energie des Leuchtelektrons im Felde seines p-fach ionisierten Rumpfes bedeutet.

Als Ausdruck für das Potential U wurde das Fermi-Potential eingesetzt, das gegeben ist durch

$$U(r) = \begin{cases} \dfrac{Ze}{r}\varphi_p\left(\dfrac{r}{\mu}\right) + \dfrac{pe}{r_0} & \text{für } r \leqq r_0 \\ \dfrac{pe}{r} & \text{„ } r \geqq r_0 \end{cases} \quad \left| \begin{array}{l} \mu = \dfrac{\beta}{Z^{1/3}} \cdot a_H; \\ \beta = \left(\dfrac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3} \approx 0{,}88\,534, \end{array} \right. \tag{2}$$

$a_H = 1.$ Bohrscher Wasserstoffradius.

Dabei ist $\varphi_p(x)$ *die* Lösung der Fermi-Gleichung, die den Randbedingungen $\varphi(0) = 1$ (d. h. Coulomb-Feld in unmittelbarer Nähe des Kerns) und

$$\int_0^{x_0} \varphi_p^{3/2}\, x^{1/2}\, \mathrm{d}x = 1 + x_0\,\varphi'(x_0) = 1 - \frac{p}{Z},$$

(d. h. Gesamtzahl der negativen Ladungen gleich $Z - p$) genügt. r_0 ist der Rand des Ions.

Durch Einsetzen von (2) in (1) und durch die Transformation

$$\chi = \psi \cdot \frac{r}{\mu} = \psi \cdot x; \quad r = \mu \cdot x$$

ergibt sich als Wellengleichung für die Zustände mit $E = 0$:

a) Im Felde des p-fach ionisierten Atoms mit der Kernladungszahl Z:

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{\mathrm{d}^2\chi_a}{\mathrm{d}x^2} + \left[\dfrac{2\mu}{a_H}\left(\dfrac{Z\varphi_p(x)}{x} + \dfrac{p}{x_0}\right) - \dfrac{l(l+1)}{x^2}\right]\chi_a = 0, & x \leqq x_0 \\ \dfrac{\mathrm{d}^2\chi_a}{\mathrm{d}x^2} + \left[\dfrac{2\mu p}{a_H x} - \dfrac{l(l+1)}{x^2}\right]\chi_a = 0, & x \geqq x_0 \end{array}\right\} \tag{3}$$

b) Im Coulomb-Felde pe/r: $(p = 1, 2, 3 \ldots)$:

$$\frac{\mathrm{d}^2 \chi_e}{\mathrm{d}\, x^2} + \left[\frac{2\,\mu\, p}{a_H\, x} - \frac{l\,(l+1)}{x^2}\right]\chi_e = 0. \tag{4}$$

Da vom Rande $x = x_0$ ab die Differentialgleichung für χ_a mit der für χ_e identisch ist, so ändert sich von dort ab die Phasendifferenz nicht mehr, und die Rydberg-Korrektion α ist einfach die Phasendifferenz von χ_a und χ_e am Rande $x = x_0$:

$$\alpha = \Phi_a\,(x_0) - \Phi_e\,(x_0). \tag{5}$$

Die Phase $\Phi_a\,(x_0)$ wurde mit der Wentzel-Kramersschen Näherungsmethode[1]) gefunden. Wendet man sie bis zur ersten Näherung an, so ist die Phase von χ_a gegeben durch

$$\Phi_{a_i}'(x_0) = \int_{x_a}^{x_0} y_a^{1/2}\,\mathrm{d}\,x + \tfrac{1}{4} + \left(\sqrt{l\,(l+1)} - (l+\tfrac{1}{2})\right); \tag{6}$$

$$y_a = \frac{2\,\mu}{a_\mathrm{H}}\left(\frac{Z\,\varphi_p\,(x)}{x} + \frac{p}{x_0}\right) - \frac{l\,(l+1)}{x^2},$$

wo x_a die Nullstelle von y_a (den klassischen Librationspunkt) bedeutet[2]). Die Phase der s-Eigenfunktion, für die kein solcher existiert, wurde durch Aufsuchen der ersten Nullstelle von χ_a folgendermaßen festgelegt[3]):

Das erste Klammerglied in y_a läßt sich schreiben in der Form

$$\frac{Z\,\varphi_p\,(x)}{x} + \frac{p}{x_0} = \frac{Z}{x} + a,$$

wo a ein Maß für die Abschirmung ist. In unmittelbarer Nähe des Kerns ist a gegen Z/x zu vernachlässigen, und (3) ist dort für die s-Wellenfunktion zu ersetzen durch

$$\frac{\mathrm{d}^2 \chi_a}{\mathrm{d}\, x^2} + \frac{2\,\mu Z}{a_\mathrm{H}\, x}\,\chi_a = 0,$$

aus deren expliziter Lösung (Bessel-Funktion, siehe unten) man die erste Nullstelle entnimmt. Zur Sicherheit wurden die so erhaltenen Nullstellen

---

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926; H. A. Kramers, ebenda **39**, 828, 1926. — [2]) Das Phasenintegral ist auch in Einheiten von π zu messen. — [3]) In Anbetracht einer späteren Anwendung ist es wichtig zu bemerken, daß auch für $l = 0$ das Phasenintegral in (6) existiert und die richtige Phase liefert, wenn $x_a = 0$ gesetzt wird.

folgendermaßen kontrolliert: Für $0 \leqq x \leqq 0{,}3$ kann man näherungsweise setzen: $\varphi_p(x) \approx 1 - x$. Dann läßt sich χ_a in Form einer Reihe erhalten, aus der man die erste Nullstelle von χ_a entnimmt. Die auf diese Weise erhaltenen Nullstellen stimmten mit den ersteren bis auf geringe Unterschiede überein.

Die Phase $\Phi_c(x_0)$ von χ_c entnimmt man aus der expliziten, bei $x = 0$ verschwindenden Lösung von (4). Diese lautet[1]):

$$\chi_c = \sqrt{x}\, J_{2l+1}\left(\sqrt{\frac{8\mu p}{a_H}}\, x\right),$$

wo J_{2l+1} die Besselsche Funktion der Ordnung $2l + 1$ darstellt.

Zuweilen wird das Aufsuchen der Phase $\Phi_a(x)$ dadurch erschwert, daß die Funktion $y_a(x)$ in (6) mehrere Nullstellen hat und zwischen je zweien kleine negative Werte annimmt. Das tritt auf bei den *f*-Termen und in ähnlicher Weise bei den *d*-Termen. Dann ist obige Näherungsmethode nicht mehr anwendbar. Man umgeht diese Schwierigkeit, indem man die Näherungsformel soweit anwendet, wie sie gültig ist, und bestimmt damit eine äußerste Nullstelle der Eigenfunktion. Von da ab integriert man numerisch bis zu einer weiteren Nullstelle der Eigenfunktion, wo die Näherungsmethode wieder anwendbar ist, und bestimmt von dort aus die Phase wieder nach (6).

2. *Das Bogenspektrum, die Funkenspektren.* Im *Bogenspektrum* ist der Ionisationsgrad $p = 1$ zu setzen. Da der analytische Ausdruck von $\varphi_p(x)$[2]) nicht bekannt ist, muß das Phasenintegral in (6) numerisch ausgewertet werden. Die Berechnungen wurden durchgeführt für $Z = 13{,}37$ ($\approx$ Al), 37,96 ($\approx$ Sr), 69,74 ($\approx$ Yb) und 107,37 (für diese Z nimmt der Faktor von φ_p/x in y_a die bequemen Zahlen 10, 20, 30 und 40 an).

Die Rydberg-Korrektionen der *Funkenspektren* ($p = 2, 3, \ldots$) erhält man durch eine Ähnlichkeitsbetrachtung aus denen des Bogenspektrums. Unter Anwendung der Wentzel-Kramersschen Näherungsmethode auf

---

[1]) Siehe z. B. Jahnke-Emde, Funktionentafeln. — [2]) Die Werte von φ_p sind entnommen aus: E. Fermi, Reale Acc. d'It. (Cl. di fis., mat. e nat.) **1**, Fis. Nr. 2, 1930. — Dort wird gesetzt: $\varphi_p = \varphi_0 - k\eta$, wo φ_0 die (ins Unendliche gehende) Lösung für das neutrale Atom, η eine universelle Funktion von x und k eine dort angegebene Funktion von p/Z ist. Die auf diese Weise berechneten Ränder x_0 stimmen nicht genau mit den von Fermi numerisch berechneten und in einer Arbeit von Sommerfeld (ZS. f. Phys. **78**, 283) angegebenen überein. In unserer Berechnung wurde das aus den numerisch gefundenen Rändern bestimmte k eingesetzt, das sich aus der Bedingung $\varphi_p(x_0) = 0 = \varphi_0(x_0) - k\eta(x_0)$ ergibt.

(4) erhält man die Rydberg-Korrektion $\alpha(Z, l, p)$ nach (5) und (6) in der Darstellung:

$$\alpha(Z,l,p) = \int_{x_a}^{x_0} y_a^{1/2}(Z,l,p)\,\mathrm{d}x - \int_{x_e}^{x_0} y_e^{1/2}(Z,l,p)\,\mathrm{d}x$$

wo

$$y_a(Z,l,p) = \frac{2\beta}{Z^{1/3}}\left(\frac{Z\varphi_p(x)}{x} + \frac{p}{x_0}\right) - \frac{l(l+1)}{x^2}$$

$$y_e(Z,l,p) = \frac{2\beta p}{Z^{1/3}\cdot x} - \frac{l(l+1)}{x^2},$$

und x_a und x_e die Nullstellen von y_a und y_e sind. Da $\varphi_p(x)$ und x_0 nur vom Parameter p/Z abhängen, so folgt

$$y(Z,l,p) = p^{2/3}\cdot y\left(\frac{Z}{p}, l', 1\right), \quad \text{wo} \quad l'(l'+1) = \frac{l(l+1)}{p^{2/3}},$$

und daraus ergibt sich

$$\boxed{\alpha(Z,l,p) = p^{1/3}\cdot\alpha\left(\frac{Z}{p}, l', 1\right)} \qquad l'(l'+1) = \frac{l(l+1)}{p^{2/3}}. \tag{7}$$

Insbesondere gilt für die s-Terme:

$$\alpha(Z,p) = p^{1/3}\cdot\alpha\left(\frac{Z}{p}, 1\right).$$

Die s-Rydberg-Korrektionen aller Funkenspektren gehen also aus denen des Bogenspektrums durch bloße Maßstabsänderungen hervor. Die Kurven für die übrigen Terme erhält man durch Interpolation aus den Werten für das Bogenspektrum und darauffolgende Maßstabsänderung. Der Gültigkeitsbereich von (7) ist beschränkt durch die Grenzen der Anwendbarkeit der Fermi-Statistik (für $Z \lessapprox 10$).

3. Ergebnisse und Diskussion. Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 bis 6 graphisch dargestellt. Fig. 1 zeigt die Kurven für das Bogenspektrum. Der allgemeine Verlauf für die s- und p-Terme wird gut wiedergegeben. Die von Fermi berechnete Kurve für die s-Terme (verbessert entsprechend Fußnote 1, 3., S. 361) ist durch die eingezeichneten Kreuze angedeutet. Die zunehmende Abweichung nach größeren Z hin erklärt sich durch die bei Fermi mitberücksichtigten relativistischen Effekte. Eine Kontrolle der d-Kurve durch die Erfahrung ist noch nicht endgültig möglich wegen der Unvollständigkeit und der (für $Z \lesssim 40$) zufälligen einseitigen Auswahl der empirischen Werte. Eine Reihe von fehlenden Werten dürfte wohl als unter der theoretischen Kurve liegend zu erwarten sein (z. B. für $Z = 29, 30$)

Graphische Darstellung der Ergebnisse.
Rydberg-Korrektionen.

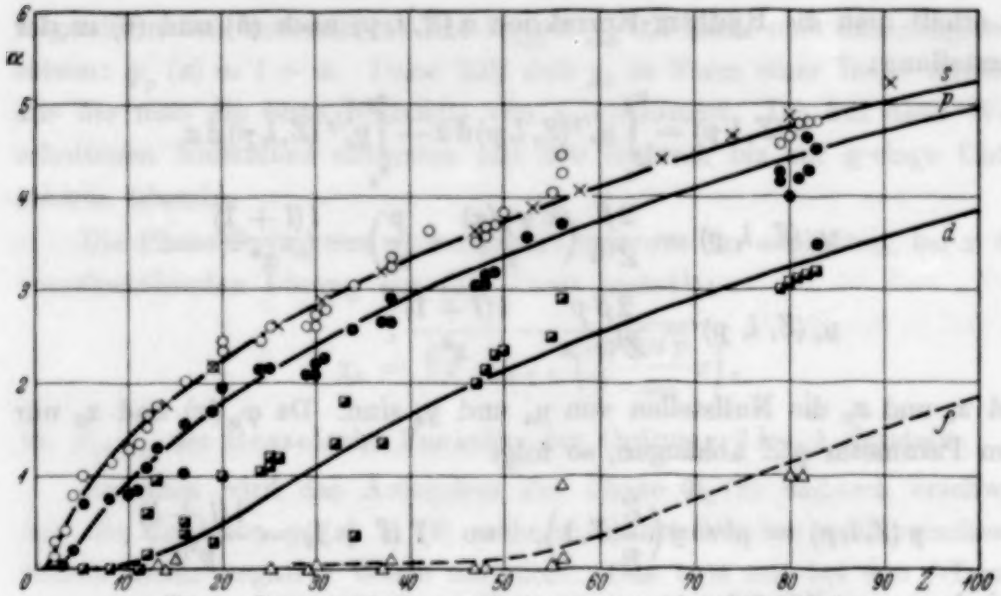


Fig. 1. Bogenspektrum. × Werte von Fermi, relativistisch.

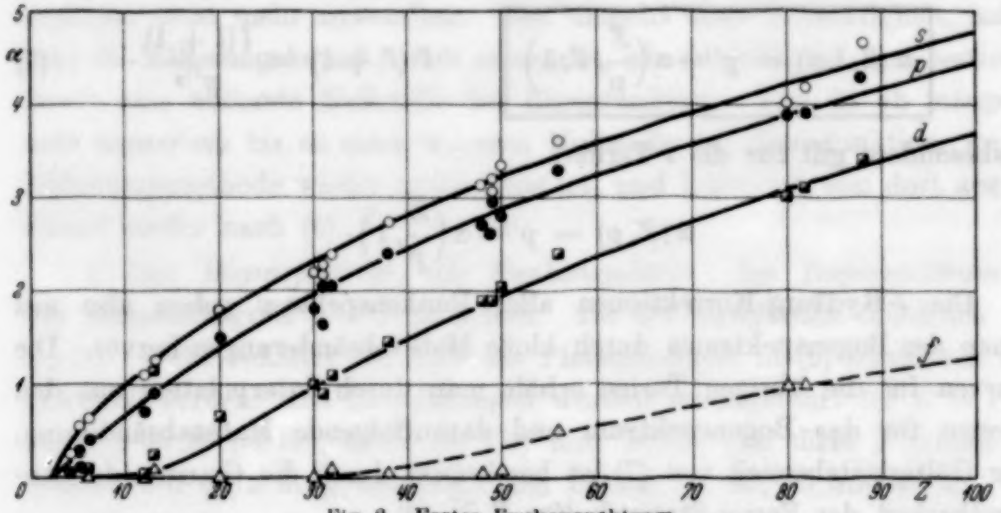


Fig. 2. Erstes Funkenspektrum.

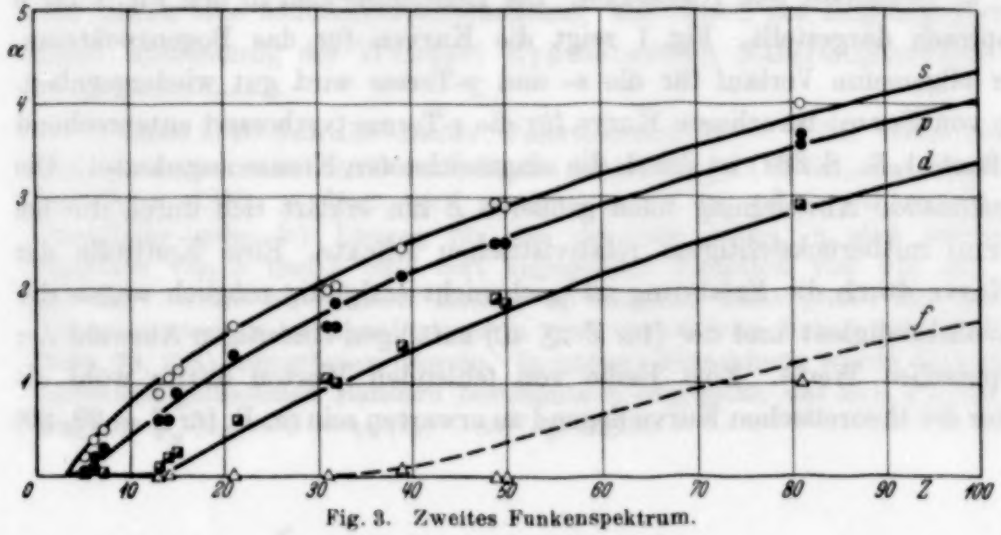


Fig. 3. Zweites Funkenspektrum.

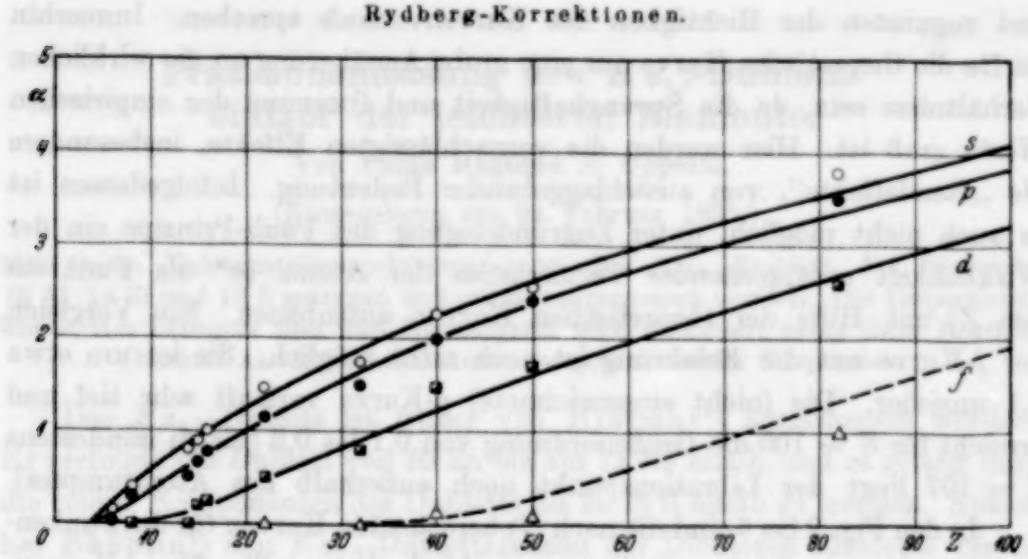


Fig. 4. Drittes Funkenspektrum.

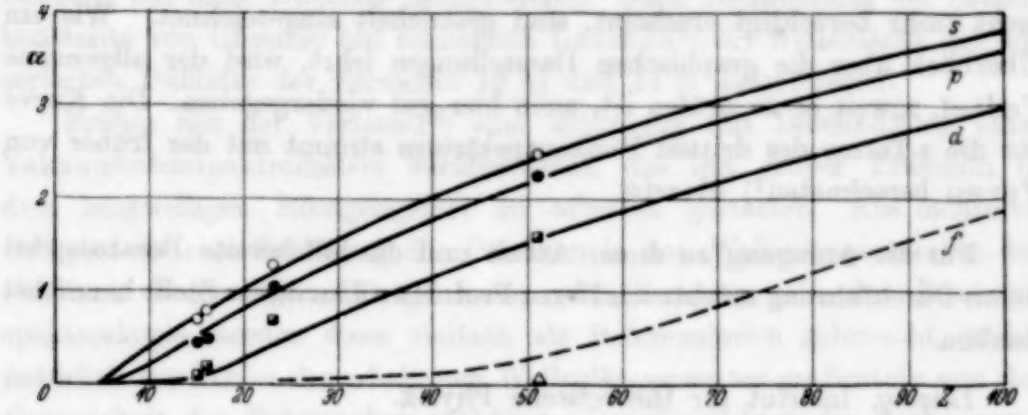


Fig. 5. Viertes Funkenspektrum.

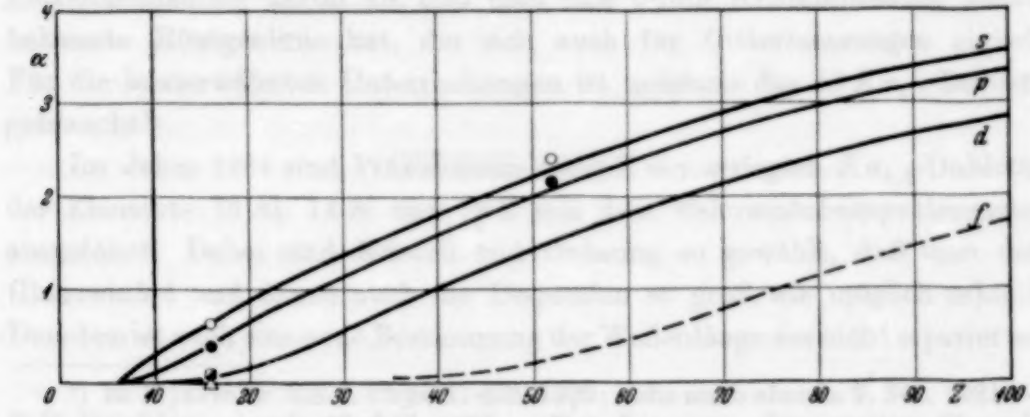


Fig. 6. Fünftes Funkenspektrum.

○ s-, ● p-, ◪ d-, △ f-Term, empirische Werte.

und zugunsten der Richtigkeit des Kurvenverlaufs sprechen. Immerhin dürfte die theoretische Kurve nur eine grobe Annäherung an die wirklichen Verhältnisse sein, da die Sprunghaftigkeit und Streuung der empirischen Werte groß ist. Hier werden die vernachlässigten Effekte, insbesondere die „Randeffekte", von ausschlaggebender Bedeutung. Infolgedessen ist es auch nicht möglich, unter Zugrundelegung des Pauli-Prinzips ein der Wirklichkeit entsprechendes Termschema der Atome (n^* als Funktion von Z) mit Hilfe der theoretischen Kurven aufzubauen. Ein Vergleich der f-Kurve mit der Erfahrung ist noch nicht möglich. Sie ist um etwa 0,1 unsicher. Die (nicht eingezeichnete) g-Kurve verläuft sehr tief und erreicht für $Z = 100$ die Größenordnung von 0,1 bis 0,2 (bis zu mindestens $Z = 107$ liegt der Librationspunkt noch außerhalb des Atomrumpfes).

In den Fig. 2 bis 6 sind die nach (7) berechneten Kurven für die Funkenspektren bis zur fünften Ordnung graphisch dargestellt. Die f-Kurven, für die die Anwendung von (7) wegen der mehrfachen Nullstellen von y_a nicht mehr berechtigt erscheint, sind gestrichelt eingezeichnet. Wie ein Überblick über die graphischen Darstellungen lehrt, wird der allgemeine Verlauf, soweit er zu prüfen ist, auch hier gut wiedergegeben. Die Kurve für die s-Terme des dritten Funkenspektrums stimmt mit der früher von Fermi berechneten[1]) überein.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die hilfsbereite Beratung bei deren Durchführung möchte ich Herrn Prof. Hund an dieser Stelle herzlichst danken.

Leipzig, Institut für theoretische Physik.

[1]) Siehe S. 364, Anm. 2.

Präzisionsmessung des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts einiger der leichteren Elemente.

Von **Philip Haglund** in Uppsala.

(Eingegangen am 24. Februar 1935.)

Mit einem Vakuumtubusspektrometer ist das $K\alpha_{1,2}$-Dublett der Elemente 13 Al, 14 Si und 16 S getrennt und präzisionsgemessen worden. Die Dispersionskurve von Glimmer und ihre Genauigkeit wird diskutiert nebst ihrer Brauchbarkeit als Korrektionskurve wegen anomaler Dispersion.

Das $K\alpha_{1,2}$-Dublett ist früher von Hjalmar[1]) ausgemessen worden. Er verfolgte das Dublett von 30 Zn bis auf 11 Na hinab, und es gelang ihm, die beiden Komponenten des Dubletts bis zu 16 S hinab zu trennen. Später hat Bäcklin[2]) den $K\alpha_{1,2}$-Dublettabstand der leichteren Elemente bis zu 13 Al hinab ausgemessen und gleichzeitig den Einfluß der chemischen Bindung auf diese Dublette nachgewiesen. Nach Neumessung der Gitterkonstante von Glimmer hat schließlich Larsson[3]) die Wellenlänge der unzerlegten Dublette der Elemente 13 Al und 14 Si ausgemessen.

Früher hat der Verfasser[4]) eine Mitteilung mit Beschreibung eines Vakuumtubusspektrometers veröffentlicht, das mit großer Präzision in dem langwelligen Röntgengebiet zu arbeiten gestattet. Aus mehreren Gründen ist eine Erhöhung der Präzision in den Wellenlängenwerten der stärksten langwelligen Röntgenlinien wünschenswert. In der Röntgenspektroskopie werden diese vielfach als Referenzlinien gebraucht, wobei natürlich der Fehler des erhaltenen Wellenlängenwertes großenteils von der Genauigkeit der Referenzlinie abhängt. Daneben hängt die Bestimmung der Gitterkonstante von Kalkspat in absolutem Maß sowie des Wertes der Elektronenladung davon ab, daß man eine durch Kristallmessung genau bekannte Röntgenlinie hat, die sich auch für Gittermessungen eignet. Für die letzterwähnten Untersuchungen ist meistens das Al $K\alpha_{1,2}$-Dublett gebraucht[5]).

Im Jahre 1934 sind Präzisionsmessungen der zerlegten $K\alpha_{1,2}$-Dublette der Elemente 13 Al, 14 Si und 16 S mit dem Vakuumtubusspektrometer ausgeführt. Dabei sind Kristall und Ordnung so gewählt, daß man den Glanzwinkel und damit auch die Dispersion so groß wie möglich erhielt. Daneben ist auch eine neue Bestimmung der Wellenlänge des nicht separierten

---

[1]) E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **1**, 489, 1920; siehe auch ebenda **7**, 341, 1921. — [2]) E. Bäcklin, ebenda **33**, 547, 1925. — [3]) A. Larsson, Dissertation, Uppsala Univ. Årsskr. 1929. — [4]) Ph. Haglund, ZS. f. Phys. **84**, 248, 1933. — [5]) Siehe z. B. E. Bäcklin, Dissertation, Uppsala Univ. Årsskr. 1928.

Al $K\alpha_{1,2}$-Dubletts ausgeführt worden. Als emittierende Substanz ist immer reines Element gebraucht worden; eine Verschiebung der Linien durch Einfluß chemischer Bindung wurde nicht wahrgenommen. Aber man muß mit gutem Vakuum arbeiten, damit das Antikathodenmaterial während des Betriebes nicht oxydiert wird und dadurch eine Verschiebung des Dubletts veranlaßt. Die Spaltbreite war bei diesen Messungen 0,08 mm. Eine Verminderung der Spaltbreite ergibt nicht eine höhere Schärfe dieser Linien, sondern verursacht nur eine Abnahme in Intensität, da die Linien an sich selbst ziemlich breit und diffus sind. Die Tubuslänge war bei den Expositionen des 13 Al-Dubletts gleich 373,33 mm und bei den Expositionen der 14 Si- und 16 S-Dublette gleich 404,72 mm. Als Referenzlinie hat stets 29 Cu $K\alpha_1$ — meistens in erster Ordnung — gedient. Diese Linie ist mit 12 kV und 25 mA in 15 bis 30 Minuten erhalten worden, je nach dem Kristall und der Ordnung, die zur Anwendung kommen. Um die $K\alpha_{1,2}$-Dublette zu erhalten, wurde etwa die doppelte Anregungsspannung der entsprechenden Linie und 8 mA gebraucht, wobei die Expositionsdauern zwischen 15 und 25 Minuten liegen. Als Spaltbedeckung diente eine 0,5 μ dicke Al-Folie.

Alle Glanzwinkel φ wurden auf 18° C reduziert durch Addieren einer Größe $\Delta\varphi''$, die aus folgender Gleichung erhalten wird:

$$\Delta\varphi'' = a\,(t - 18)\,\mathrm{tg}\,\varphi.$$

Wenn $\Delta\varphi''$ in Bogensekunden ausgedrückt wird, hat die Größe a die folgenden Werte für die hier angewandten Kristalle:

Kalkspat: 2,10[1]), Quarz: 2,78[2]), Gips: 7,79[1]), Glimmer: 3,16[1]).

Die Wellenlänge des 13 Al $K\alpha_{1,2}$*-Dubletts.*

Die Dispersionskurve von Glimmer. Der übliche Wellenlängenwert des nicht separierten Al $K\alpha_{1,2}$-Dubletts ist der von Larsson[3]) gegebene Wert $\lambda = 8322{,}48$ X-E. Dieser ist mit Glimmer in erster Ordnung erhalten und nach einer von demselben Verfasser experimentell bestimmten Dispersionskurve wegen der anomalen Dispersion in Glimmer korrigiert. Beim näheren Studium der experimentell erhaltenen Werte, die dieser Dispersionskurve zugrunde liegen, erscheint es doch fraglich, ob die Kurve von der Genauigkeit ist, daß sie zur Korrektion wegen der anomalen Dispersion gebraucht werden kann.

---

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Auflage, Berlin 1931. — [2]) A. H. Jay, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 237, 1933. Der Ausdehnungskoeffizient von Quarz bei 18° C ist aus den dort angegebenen Werten von d_{100} zu $\alpha_{18} = 1{,}35 \cdot 10^{-5}$ ausgerechnet. — [3]) A. Larsson, l. c. Siehe auch M. Siegbahn, l. c.

Nach Larsson zerlegen wir den Wert von δ/λ^2 in einen normalen und einen anomalen Betrag und bezeichnen sie mit $(\delta/\lambda^2)_n$ bzw. $(\delta/\lambda^2)_a$. Dann haben wir die Gleichung:

$$\frac{\delta}{\lambda^2} - \left(\frac{\delta}{\lambda^2}\right)_n = \left(\frac{\delta}{\lambda^2}\right)_a .$$

Nun ist die Variation in Larssons experimentell bestimmten Werten von δ/λ^2 und $(\delta/\lambda^2)_n$ wegen zufälliger Fehler viel größer als der Teilbetrag $(\delta/\lambda^2)_a$. Dadurch wird deutlich die Form der Kurve großenteils unbestimmt und über die Größe und das Zeichen einer Korrektion wegen anomaler Dispersion kann wenig gesagt werden.

Um die Frage der anomalen Dispersion in Glimmer für den hier erwähnten Wellenlängenbereich aufzuklären und eine größere Genauigkeit zu erhalten, hat der Verfasser außer mit Glimmerkristall auch mit Gips- und Quarzkristallen gearbeitet. Die Dispersionskurven der letzterwähnten beiden Kristalle sind durch Larssons Untersuchungen sehr genau bestimmt worden, weshalb ein Vergleich der Ergebnisse in bezug auf die hier diskutierte Korrektion sehr wertvoll sein muß.

Ausführung und Ergebnisse der Messungen. Das Al $K\alpha_{1,2}$-Dublett ist mit allen drei Kristallen — Glimmer, Gips und Quarz — in erster Ordnung aufgenommen. Mit Glimmer und Gips erhält man dann das unzerlegte Dublett, während mit Quarz die Komponenten getrennt werden. Als emittierende Substanz diente eine Al-Platte an der Antikathode. Die benutzten Referenzlinien, Ordnungen und Kristalle gehen aus den beigegebenen Tabellen hervor. Der Glanzwinkel von Cu $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung gegen Glimmer ist von Larsson (l. c.) zu $8^0 53' 56''{,}1$ bestimmt worden. Wird der Glanzwinkel mit Kenntnis der Gitterkonstante und des Wellenlängenwertes[1]) errechnet, so erhält man den Wert $8^0 53' 54''{,}6$. Schließlich hat der Verfasser durch Doppelaufnahmen aufs neue den Glanzwinkel von Cu $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung gegen Glimmer zu $8^0 53' 55''{,}2$ bestimmt. Diese drei Werte sind in guter Übereinstimmung. Unten ist der Wert $8^0\ 53'\ 55''{,}2$ benutzt worden.

Die Glanzwinkel von Cu $K\alpha_1$ in erster Ordnung gegen Gips und Quarz sind den Ergebnissen von Friesens[2]) und Bergqvists[3]) entnommen. Die erwähnten Glanzwinkel gegen Gips und Quarz sind $5^0\ 49'\ 16''{,}2$ bzw. $10^0\ 25'\ 58''{,}5$. Die Messungsergebnisse betreffend das Al $K\alpha_{1,2}$-Dublett sind in den folgenden Tabellen (1 bis 3) wiedergegeben.

---

[1]) M. Siegbahn, l. c. — [2]) S. von Friesen, ZS. f. Phys. **54**, 629, 1929. — [3]) O. Bergqvist, ebenda **66**, 494, 1930.

Tabelle 1. 13 Al.

Kristall: Glimmer [Gl. 12], Ordnung I, $\log 2\,d_1 = 4{,}2978731 - 11$.

Platte	t^0	Referenzlinie Cu $K\alpha_1$ $n=1$ φ_{2t}	Kristalldrehung ψ	Kristalldrehung a in mm	Kristalldrehung $\Delta\varphi$	Al $K\alpha_{1,2}$ φ_t	Al $K\alpha_{1,2}$ φ_{18}	Al $K\alpha_{1,2}$ λ in X-E.
116	20°2	− 8° 53′ 54″,2	33° 35′ 8″,2	0,617	+ 5′ 40″,9	24° 46′ 54″,9	24° 46′ 57″,5	
117	20,3	— 54,1	50 4,7	1,003	− 9 14,4	56,2	59,5	
118	19,9	— 54,3	48 11,4	0,796	− 7 19,9	57,2	59,7	
119	20,6	— 53,9	35 0,7	0,630	+ 5 48,0	54,8	58,3	
121	21,0	— 53,7	47 2,2	0,677	− 6 14,2	54,3	58,5	
						Mittelwert	24° 46′ 58″,7	8322,93

Tabelle 2. 13 Al.

Kristall: Gips [Gi. 12], Ordnung I, $\log 2\,d_1 = 4{,}1806457 - 11$.

Platte	t^0	Referenzlinie Cu $K\alpha_1$ $n=1$ φ_{2t}	Kristalldrehung ψ	Kristalldrehung a in mm	Kristalldrehung $\Delta\varphi$	Al $K\alpha_{1,2}$ φ_t	Al $K\alpha_{1,2}$ φ_{18}	Al $K\alpha_{1,2}$ λ in X-E.
125	17°2	− 5° 49′ 16″,8	38° 59′ 57″,6	0,829	+ 7′ 38″,0	33° 18′ 18″,8	33° 18′ 13″,2	
126	18,4	— 15,8	39 3 5,2	0,469	+ 4 19,2	8,6	10,1	
127	18,9	— 15,4	11 59,7	0,499	− 4 35,7	8,6	12,7	
128	18,0	— 15,9	0 6,9	0,797	+ 7 20,4	11,4	11,4	
129	18,7	— 15,5	5,1	0,682	+ 6 16,6	6,2	9,8	
						Mittelwert	33° 18′ 11″,5	8322,87

Korrektion wegen anomaler Dispersion in Gips hier gleich Null.

Tabelle 3. 13 Al. Kristall: Quarz [Qu. 12]. Ordnung I, $\log 2\,d_1 = 3{,}9288995 - 11$.

Platte	Linie	t^0	Referenzlinie Cu $K\alpha_1$ $n=1$ φ_{2t}	Kristalldrehung ψ	Kristalldrehung a in mm	Kristalldrehung $\Delta\varphi$	Gesuchte Linie φ_t	Gesuchte Linie φ_{18}
132	Al $K\alpha_1$	18°3	$-10^0\ 25'\ 58''4$	$88^0\ 50'\ 1''2$	1,224	$+\ 11'\ 6''3$	$78^0\ 35'\ 19''2$	$78^0\ 35'\ 23''3$
133		18,6	$-\quad 58,3$	$\quad 52\ 2,9$	1,004	$+\ 9\ 17,6$	$\quad 19,3$	$\quad 27,6$
134		18,7	$+\quad 58,3$	$67\ 55\ 0,3$	1,562	$+\ 14\ 23,0$	$\quad 21,6$	$\quad 31,2$
136		17,6	$+\quad 58,6$	$\quad 58\ 2,5$	1,253	$+\ 11\ 32,3$	$\quad 33,4$	$\quad 27,9$
132	Al $K\alpha_2$	18,3	$-\quad 58,4$	$88\ 50\ 1,2$	1,759	$+\ 16\ 11,8$	$40\ 14,7$	$40\ 18,9$
133		18,6	$-\quad 58,3$	$\quad 52\ 2,9$	1,549	$+\ 14\ 15,8$	$\quad 20,4$	$\quad 28,7$
134		18,7	$+\quad 58,3$	$67\ 55\ 0,3$	2,117	$+\ 19\ 29,8$	$\quad 28,2$	$\quad 37,9$
136		17,6	$+\quad 58,6$	$\quad 58\ 2,5$	1,794	$+\ 16\ 31,2$	$\quad 32,3$	$\quad 26,7$

Mittelwerte der Glanzwinkel:

Al $K\alpha_1$: $\varphi_{18} = 78^0\ 35'\ 27''5$, $\lambda = 8322{,}18$ X-E.

α_2: $\varphi_{18} = 78^0\ 40'\ 28''1$, $\lambda = 8324{,}62$ X-E.

Die Wellenlängenwerte sind wegen anomaler Korrektion in Quarz korrigiert, welche Korrektion sich auf + 0,10 X-E. beläuft.

Tabelle 4. 14 Si. Kristall: Gips [Gi. 12], Ordnung II, $\log 2\,d_2 = 4{,}1808880 - 11$.

Platte	Linie	t^0	Referenzlinie Cu $K\alpha_1$ $n=1$ φ_{2t}	Kristalldrehung ψ	Kristalldrehung a in mm	Kristalldrehung $\Delta\varphi$	Gesuchte Linie φ_t	Gesuchte Linie φ_{18}
60	α_1	20°7	$-5^0\ 49'\ 14''0$	$75^0\ 20'\ 1''7$	0,960	$+\ 8'\ 9''1$	$69^0\ 38'\ 56''8$	$69^0\ 39'\ 53''5$
61		21,0	$-\quad 13,7$	$\quad 23\ 0,8$	0,595	$+\ 5\ 3,4$	$\quad 50,5$	$\quad 53,5$
62		20,6	$-\quad 14,0$	$\quad 22\ 3,2$	0,715	$+\ 6\ 4,6$	$\quad 53,8$	$\quad 48,4$
63		20,2	$+\quad 14,4$	$63\ 45\ 7,4$	0,559	$+\ 4\ 45,0$	$39\ 6,8$	$\quad 53,0$
61	α_2	21,0	$-\quad 13,7$	$75\ 23\ 0,8$	0,979	$+\ 8\ 18,8$	$42\ 5,9$	$43\ 9,1$
62		20,6	$-\quad 14,0$	$\quad 22\ 3,2$	1,108	$+\ 9\ 24,4$	$\quad 13,6$	$\quad 8,4$
63		20,2	$+\quad 14,4$	$63\ 45\ 7,4$	0,950	$+\ 8\ 4,1$	$\quad 25,9$	$\quad 12,2$

Als Mittelwert aus den Messungen erhielt man:

Si $K\alpha_1$: $\varphi_{18} = 69^0\ 39'\ 52''1$, $\lambda = 7110{,}66$ X-E.

α_2: $\varphi_{18} = 69^0\ 43'\ 9''9$, $\lambda = 7113{,}18$ X-E.

Die Korrektion wegen anomaler Dispersion ist gleich Null zu setzen.

Schlüsse aus den Ergebnissen. Larssons experimentell erhaltener, nicht korrigierter Wellenlängenwert des Al $K\alpha_{1,2}$-Dubletts ist $\lambda = 8322{,}94$ X-E. Dies ist in vollständiger Übereinstimmung mit dem hier erhaltenen Wert. Aber diese Wellenlängenwerte sind auch innerhalb der Meßfehler mit dem Wert in Übereinstimmung, der hier mit Gips erhalten ist. Das deutet darauf hin, daß der Effekt der anomalen Dispersion in Glimmer bei dieser Wellenlänge — wenn er überhaupt existiert — viel kleiner ist als Larssons Dispersionskurve ergibt. Geht man von den mit Quarz erhaltenen Komponenten aus, setzt ihr Intensitätsverhältnis gleich 2 : 1 und rechnet den Schwerpunkt zwischen ihnen aus, so kommt man zu dem Wellenlängenwert $\lambda = 8322{,}99$ X-E. Weiter hat auch Prof. Siegbahn kürzlich mit einem Spektrographen nach dem Prinzip der gebogenen Kristalle[1]) die Komponenten des zerlegten Al $K\alpha_{1,2}$-Dubletts mit Glimmer in zweiter Ordnung ausgemessen. Die vorläufigen Ergebnisse — noch nicht publiziert — sind mir von Prof. Siegbahn zum Vergleich zur Verfügung gestellt.

Al $K\alpha_1$: 8322,19 X-E.,
α_2: 8324,59 X-E.

Den Schwerpunkt erhält man bei $\lambda = 8322{,}99$ X-E. Die beiden letzten Beispiele sind weitere Nachweise für die Richtigkeit der Schlüsse oben betreffend die anomale Dispersion in Glimmer.

Darum wird hier keine Korrektion wegen anomaler Dispersion in Glimmer eingeführt.

Die Wellenlänge des 14 Si $K\alpha_{1,2}$*-Dubletts.*

Als emittierende Substanz wurde kristallinisches Silicium, in eine Al-Platte eingerieben, gebraucht. Das Dublett wurde in zweiter Ordnung mit Gips aufgenommen. Referenzlinie war Cu $K\alpha_1$ in erster Ordnung mit dem Glanzwinkel $\varphi_2 = 5^0\,49'\,16{,}2''$. Die Messungsergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt worden.

Die Wellenlänge des 16 S $K\alpha_{1,2}$*-Dubletts.*

Auf eine Kupferantikathode wurde Schwefel eingerieben und das Dublett in erster Ordnung mit Kalkspatkristall aufgenommen. Referenzlinie war auch hier Cu $K\alpha_1$ in erster Ordnung mit dem Glanzwinkel $14^0\,42'\,3''{,}9$. Die Tabelle 5 gibt das Resultat wieder.

---

[1]) H. Karlsson u. M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **88**, 76, 1934.

Tabelle 5. 16 S. Kristall: Kalkspat [S.-R. 31 V]. Ordnung I, $\log 2d_1 = 3{,}782\,334\,7 - 11$.

Platte	Linie	t^0	Referenzlinie Cu $K\alpha_1$ $n=1$ φ_{2t}	Kristalldrehung ψ	Kristalldrehung a in mm	Kristalldrehung $\Delta\varphi$	Gesuchte Linie φ_t	Gesuchte Linie φ_{18}
56	α_1	20°3	− 14° 42′ 2″6	76° 50′ 2″8	0,774	+ 6′ 34″5	62° 14′ 34″7	62° 14′ 43″8
57		20,3	− 2,6	2,8	0,776	+ 6 35,5	35,7	44,8
58		20,0	+ 2,8	47 25 1,1	0,883	+ 7 30,1	34,0	42,0
59		20,7	+ 2,4	44 58,4	1,466	− 12 27,4	33,4	44,2
56	α_2	20,3	− 2,6	76 50 2,8	1,178	+ 10 0,5	18 0,7	18 9,8
57		20,3	− 2,6	2,8	1,180	+ 10 1,4	1,6	10,7
58		20,0	+ 2,8	47 25 1,1	1,292	+ 10 58,2	2,1	10,1
59		20,7	+ 2,4	44 58,4	1,063	− 9 1,6	17 59,2	10,0

Mittelwerte der Ergebnisse:

S $K\alpha_1$: $\varphi_{18} = 62^0\,14'\,43''{,}7$, $\lambda = 5361{,}10$ X-E.

α_2: $\varphi_{18} = 62^0\,18'\,10''{,}2$, $\lambda = 5363{,}92$ X-E.

Die Korrektion wegen anomaler Dispersion ist gleich Null.

Tabelle 6.

Stoff	Linie	λ in X-E.	Geschätzte Fehler in X-E.	v/R	$\sqrt{v/R}$
Al	$K\alpha_{1,2}$	8322,90	± 0,20	109,489	10,4637
	α_1	8322,18	± 0,20	109,499	10,4642
	α_2	8324,62	± 0,20	109,467	10,4626
Si	α_1	7110,66	± 0,15	128,155	11,3206
	α_2	7113,18	± 0,15	128,110	11,3186
S	α_1	5361,10	± 0,15	169,978	13,0376
	α_2	5363,92	± 0,15	169,889	13,0341

Die Genauigkeit der angegebenen Wellenlängenwerte ist hauptsächlich von der Messung des Abstandes a zwischen den Linien auf der Platte abhängig. Wegen der zunehmenden Verbreiterung und Diffusität der Linien mit wachsender Wellenlänge sowie fallender Atomnummer wird die Ausmessung des Abstandes erschwert. Eine Erhöhung der Meßgenauigkeit durch Photometrieren der Platten dürfte sich kaum als möglich erweisen, da die Dublettlinien keine scharf markierten Gipfel in den Photometerkurven zeigen. Die zufälligen Fehler sind unter anderem in dem Abstande a, der Kristalldrehung ψ und der Temperaturkorrektion $\Delta\varphi''$ zu suchen. Daneben gibt es auch systematische Fehler, z. B. in dem Glanzwinkel φ der Referenzlinie und der Gitterkonstante d des Kristalls. In Tabelle 6 ist eine Zusammenstellung der Wellenlängenwerte nebst einer Schätzung der Meßfehler gegeben.

Bei der Berechnung von ν/R ist für die Rydbergsche Konstante R der Wert $\log R = 5{,}0403531$ benutzt.

Es ist mir hier eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn für stetes Interesse, fruchtbare Ratschläge und Hinweise meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1935.

Worin bestehen die angeblichen Unzulänglichkeiten des Nernstschen Wärmetheorems?

Von **V. Njegovan** in Zagreb.

(Eingegangen am 15. Februar 1935.)

Es wird gezeigt, daß alle scheinbaren Abweichungen vom Nernstschen Wärmesatz durch die innere Thermodynamik rein phänomenologisch erklärt werden können.

In der neuesten Zeit wird eine allgemeine Gültigkeit des Nernstschen Wärmetheorems von verschiedenen Seiten angefochten. Ich verweise dabei auf die Arbeit von K. Clusius[1]), welche diese Frage behandelt und wo weitere Literaturangaben zu finden sind. Der Zweck dieses Aufsatzes ist, zu prüfen, wo eigentlich der etwaige prinzipielle Fehler des Wärmesatzes zu suchen ist; dabei wollen wir versuchen, die ganze Frage *ausschließlich phänomenologisch* zu behandeln.

Wir vertreten die Auffassung, daß, wenn den phänomenologisch abgeleiteten Integralen noch gewisse „Konstanten" hinzuzusetzen sind, dieselben auch phänomenologisch gedeutet werden müssen. Wenn das bisher nicht gelungen war, ist das nicht ein Beweis, daß eine solche Ableitung prinzipiell auch in der Zukunft nicht möglich ist.

Eine ganze Reihe „Dampfdruckkonstanten" und „Affinitätskonstanten" wurden bei bestimmten Temperaturen oder innerhalb bestimmter Temperaturintervalle experimentell ermittelt. Wenn diese auch nicht immer mit der Theorie stimmen, werden sie aber immer *selbstverständlich* als charakteristische Stoffkonstanten betrachtet, welche natürlich den Charakter der Integrationskonstanten haben müssen. In dieser *durch nichts bewiesenen Voraussetzung*, daß es sich hier um *absolute* Stoffkonstanten handelt, liegt nach unserer Ansicht die Hauptursache in den *scheinbaren* Unzulänglichkeiten des Nernstschen Wärmetheorems.

In der klassischen Definition der Entropie

$$\mathfrak{S} = \int_0^T c \frac{\mathrm{d}T}{T} + S' \qquad (1)$$

ist S' als Integrationskonstante zu betrachten. Nach Planck ist sie für feste Stoffe $S' = 0$, was im Einklang mit dem Wärmetheorem steht. Bei

[1]) K. Clusius, ZS. f. Elektrochem. **40**, 98, 1934.

den Gasen soll sie aber einen bestimmten Wert haben, welcher die Größe der Entropie bei $T = 1$ und $p = 1$ angeben soll.

Das Glied S' muß in erster Linie die Dimension einer Entropie haben, es muß aber auch seinen Ursprung in irgendeiner Energiegröße haben, welche vordem nicht vorhanden war. Der erste Teil der Entropie $\int_0^T c \frac{\mathrm{d}T}{T}$ hat seinen Ursprung in der von *außen* zugeführten Wärmemenge $Q = \int_0^T c\,\mathrm{d}T$, in ihm ist somit die *ganze* von außen zugeführte Energie aufgegangen, so daß für S' gar nichts übrig bleibt. Wenn S' eine Integrationskonstante darstellt, so muß sie bei der Differentiation verschwinden und beim Übergang auf die Energiegleichung verschwindet jede Spur der Entropiekonstante, was eigentlich sehr verwunderlich erscheint und phänomenologisch ganz absurd ist. Um diesen Fall erklären zu können, wollen wir zuerst annehmen, das Glied S' sei eine *Funktion* der Temperatur. Bei der Differentiation der Gleichung (1) bekommen wir dann

$$\mathrm{d}\mathfrak{S} = c\frac{\mathrm{d}T}{T} + \mathrm{d}S' \tag{2}$$

und beim Übergang auf die Energiegleichung

$$T\,\mathrm{d}\mathfrak{S} = c\,\mathrm{d}T + T\,\mathrm{d}S' = \delta\mathfrak{Q} = \delta Q + \delta Q'. \tag{3}$$

Wenn aber δQ die von *außen* zugeführte Wärmemenge bedeutet, so bleibt nichts anderes übrig, als für $\delta Q'$ die Quelle im *Innern* des Körpers selbst zu suchen. Solange man die spezifische Wärme als konstant betrachtet, besteht keine Möglichkeit, über die Energiemenge $\delta Q'$ eine konkrete physikalische Vorstellung zu gewinnen. Wenn wir aber in Betracht ziehen, daß die spezifische Wärme tatsächlich eine *Funktion* der Temperatur ist, so entsteht die Frage, wie die *Änderung* der spezifischen Wärme phänomenologisch zu deuten ist.

Wir wollen unsere Überlegungen zuerst an festen Stoffen machen, für welche wir aus der *Erfahrung* wissen, daß bei ihnen die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt verschwindet. Erwärmen wir einen festen Körper vom absoluten Nullpunkt bis zur Temperatur T, so wird die von außen zugeführte Wärmemenge $Q = \int_0^T c\,\mathrm{d}T$ im Diagramm durch die entsprechende Fläche dargestellt. Was bedeutet aber $\int_0^c T\,\mathrm{d}c$? Es ist

offenbar nichts anderes als eine *isotherme* Zunahme der Energie, welche durch die Zunahme der spezifischen Wärme gegeben wird. Sie hat ihren Ursprung in großen, thermodynamisch unbestimmbaren Reserven der Energie, welche sich im Körper befindet und welche sich vorher durch nichts nach außen manifestiert hatte. Erst bei der Zuführung der Wärme von außen „erwacht" sie auch teilweise, indem sie eine Zunahme der spezifischen Wärme hervorruft. Ein Teil dieser inneren Energie wandelt sich dabei in eine Form um, die den Charakter der *latenten* Wärme hat, und welche durch den Ausdruck $\int_0^c T\,\mathrm{d}c$ gegeben wird. Diese so entstandene latente Wärme habe ich als „innerer Effekt" bezeichnet[1]).

Die Zunahme der *„gesamten aktiven inneren Energie"* (Wärmeinhalt plus innerer Effekt) des festen Körpers wird also durch die Gleichung

$$\delta\,\Omega = \int_0^T c\,\mathrm{d}\,T + \int_0^c T\,\mathrm{d}c = \delta Q + \delta Q' = c\,T \tag{4}$$

dargestellt. Beim absoluten Nullpunkt verschwinden *erfahrungsgemäß* beide Glieder. Die Wärmekapazität c stellt uns somit den „Kapazitätsfaktor" der gesamten aktiven inneren Energie dar.

Dieselben Überlegungen auf den Kirchhoffschen Satz übertragen ergeben

$$\mathfrak{U} = U_0 + \int_0^T c_2\,\mathrm{d}\,T - \int_0^T c_1\,\mathrm{d}\,T + \int_0^{c_2} T\,\mathrm{d}\,c_2 - \int_0^{c_1} T\,\mathrm{d}\,c_1, \tag{5}$$

wo c_1 und c_2 die spezifischen Wärmen des Anfangs- und Endzustandes bedeuten. Daraus folgt die Formel für die gesamte innere Energie zweier fester allotroper Modifikationen

$$\delta\,\Omega_1 = \int_0^T c_1\,\mathrm{d}\,T + \int_0^{c_1} T\,\mathrm{d}\,c_1, \tag{6}$$

$$\delta\,\Omega_2 = \int_0^T c_2\,\mathrm{d}\,T + \int_0^{c_2} T\,\mathrm{d}\,c_2 + U_0, \tag{6a}$$

wobei U_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt bedeutet.

Für die Entropie des festen Zustandes hätten wir

$$\mathfrak{S} = \int_0^T c\,\frac{\mathrm{d}\,T}{T} + \frac{1}{T}\int_0^c T\,\mathrm{d}c = \int_0^T c\,\frac{\mathrm{d}\,T}{T} + S'. \tag{7}$$

---

[1]) V. Njegovan, Acta phys. Pol. **2**, 425, 1934; **3**, 213, 1934.

Der Ausdruck $\frac{1}{T}\int_0^c T\,\mathrm{d}c$ folgt aus dem Charakter des inneren Effektes als *latente* Wärme und verschwindet beim absoluten Nullpunkt, so daß seine Existenz *nicht im Widerspruch* mit der Planckschen Fassung des Wärmetheorems steht. Der innere Effekt und die Entropie des inneren Effektes oder kürzer die „innere Entropie", können für bestimmte Temperaturen (z. B. 298,1°) leicht aus vorhandenen Daten für spezifische Wärmen und Wärmeinhalt auf Grund der Gleichung (4) berechnet werden. Die inneren Entropien einiger fester Elemente variieren zwischen 1 bis 2 cal/Grad. Die innere Entropie erklärt uns somit den scheinbaren Widerspruch mit dem Nernstschen Wärmetheorem, welcher durch das Auftreten der sogenannten Nullpunktsentropie sich geltend macht.

Für die inneren Entropien zweier fester allotroper Modifikationen hätten wir

$$\mathfrak{S}_1 = \int_0^T c_1 \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{1}{T}\int_0^{c_1} T\,\mathrm{d}c_1, \tag{8}$$

$$\mathfrak{S}_2 = \int_0^T c_2 \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{1}{T}\int_0^{c_2} T\,\mathrm{d}c_2. \tag{8a}$$

Dabei soll gleich an die bekannte Tatsache erinnert werden, daß U_0 *nicht* in die Entropiegleichung der zweiten Modifikation eingeht, weil nach Nernst beim absoluten Nullpunkt die ganze Wärmetönung als *freie Energie* auftritt und *keinen* Einfluß auf die Entropiegröße haben kann.

Wenn wir unsere Auffassung auf die Helmholtzsche Gleichung übertragen, so bekommen wir

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{F} &= -T\int_0^T \frac{\mathfrak{U}}{T^2}\,\mathrm{d}T = -T\int_0^T \frac{U}{T^2}\,\mathrm{d}T - T\int_0^T \frac{U'}{T^2}\,\mathrm{d}T \\
&= -U_0 - T\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int_0^T (c_2 - c_1)\,\mathrm{d}T + \int_0^{c_2} T\,\mathrm{d}c_2 - \int_0^{c_1} T\,\mathrm{d}c_1 \\
&= F + F' = U + U' - T(S + S') \\
&= \mathfrak{U} - T\mathfrak{S}.
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Größe

$$-\int_0^T \frac{U'}{T^2}\,\mathrm{d}T = \mathfrak{I} \tag{10}$$

ist nach unserer Auffassung identisch mit der Konstante $\mathfrak{J}$, welche für *feste* Stoffe (beim absoluten Nullpunkt!) gleich Null sein soll. A. Eucken hat aber bekanntlich gefunden, daß das häufig nicht der Fall ist, womit die allgemeine Gültigkeit des Wärmesatzes in Frage gestellt wurde. Vorhandene Messungen (Diamant-Graphit, rhombischer und monokliner Schwefel, graues und weißes Zinn, festes und flüssiges Äthanol und n-Propanol[1]) deuten auf ein reelles $\mathfrak{J}$ bei gewöhnlicher Temperatur hin, genügen aber heute noch nicht, um die Gleichungen (9) bzw. (10) quantitativ zu bestätigen; eines steht aber fest, daß $\mathfrak{J}$ beim *absoluten Nullpunkt verschwindet*, was im Einklang mit dem Wärmetheorem ist.

Wir wollen jetzt den Übergang des festen Zustandes in den Gaszustand betrachten. Dabei scheiden wir vorläufig absichtlich den flüssigen Zustand aus, weil hier die Verhältnisse bei niedrigen Temperaturen noch am wenigsten bekannt sind.

Für die Sublimation der Gase gilt der Ausdruck

$$\mathfrak{L} = L_0 + c_p^0\, T + \int_0^T c_p'\, \mathrm{d}\, T - \int_0^T c_f\, \mathrm{d}\, T + \int_0^{c_p'} T\, \mathrm{d}\, c_p' - \int_0^{c_f} T\, \mathrm{d}\, c_f. \tag{11}$$

Die Zunahme der gesamten aktiven inneren Energie des Gases wäre somit

$$\mathfrak{Q} = c_p^0\, T + \int_0^T c_p'\, \mathrm{d}\, T + \int_0^{c_p'} T\, \mathrm{d}\, c_p' + L_0 \tag{12}$$

und die entsprechende Entropiegleichung

$$\mathfrak{S} = \int_0^{T_s} c_f \frac{\mathrm{d}\, T}{T} + \frac{L_0}{T_s} + c_p^0 + \frac{1}{T_s}\int_0^{T_s} c_p'\, \mathrm{d}\, T - \frac{1}{T_s}\int_0^{T_s} c_f\, \mathrm{d}\, T + \int_{T_s}^{T} c_p' \frac{\mathrm{d}\, T}{T} + \frac{1}{T}\int_0^{c_p',\, T} T\, \mathrm{d}\, c_p'. \tag{13}$$

Die innere Entropie des Gases $\frac{1}{T}\int_0^{c_p',\, T} T\, \mathrm{d}\, c_p'$ kann uns die in der neuesten Zeit gefundene Diskrepanz erklären, welche als eine Abweichung vom Wärmesatz betrachtet wird. Über die Größe dieses Gliedes ist vorläufig schwer etwas auszusagen, da entsprechende Messungen der spezifischen Wärmen

[1]) K. K. Kelley, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 779, 1929; S. Mitsukuri u. K. Hara, Phys. Ber. **10**, 892, 1575, 1929.

der Gase in der Nähe des absoluten Nullpunktes noch sehr spärlich sind. Es liegen nur die bekannten Messungen von Eucken an Wasserstoff und Helium vor. Bei Wasserstoff berechnet sich dieser Wert rund gleich 1.

Für $T = 1$ ergeben die Gleichungen (11), (12) und (13)

$$\mathfrak{L}_0 = \mathfrak{Q}_0 = \mathfrak{S}_0 = L_0 + c_p^0. \tag{14}$$

Aus denselben Gründen wie bei der Umwandlung fester allotroper Modifikationen kann auch hier die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt *nicht* die Größe der Entropie beeinflussen, da sie nach dem Wärmetheorem ganz als *freie* Energie auftreten muß. Der Unterschied ist nur der, daß hier noch c_p^0 eingeht, welches wir auch als eine Art des inneren Effektes deuten müssen. Beim Übergang der festen Phase in die gasförmige beim absoluten Nullpunkt wird die Wärmemenge L_0 von *außen* zugeführt, gleichzeitig wächst die spezifische Wärme von 0 bis c_p^0. Dieser Zuwachs der spezifischen Wärme ist auf Rechnung der *inneren* Reserven des Körpers an nicht-aktueller innerer Energie zu setzen, ganz analog wie wir das bei obigen Beispielen gesehen haben, mit dem Unterschiede, daß er hier nicht als latente Wärme, sondern als *freie* Energie auftritt.

Die Entropiegleichung (13) sollte demnach lauten

$$\mathfrak{S} = \int_0^{T_s} c_f \frac{\mathrm{d}\,T}{T} + \frac{1}{T_s}\int_0^{T_s} c_p' \,\mathrm{d}\,T - \frac{1}{T_s}\int_0^{T_f} c_f \,\mathrm{d}\,T + \int_{T_s}^{T} c_p' \frac{\mathrm{d}\,T}{T} + \frac{1}{T}\int_0^{c_p', T} T \,\mathrm{d}\,c_p'. \tag{15}$$

Dabei sei bemerkt, daß unter L_0 und c_p^0 die *tatsächlich* beim absoluten Nullpunkt *gemessenen* Werte zu verstehen sind.

Wir können unsere Überlegungen weiter noch auf die Clapeyron-Clausiussche Gleichung für die Sublimation anwenden und erhalten

$$\left.\begin{aligned} \log p &= \frac{1}{2{,}3\,R}\int_0^{T} \frac{-L}{T^2}\,\mathrm{d}\,T + \frac{1}{2{,}3\,R}\int \frac{-L'}{T^2}\,\mathrm{d}\,T \\ &= -\frac{L_0}{2{,}3\,R\,T} + \frac{c_p^0}{2{,}3\,R}\log T + \frac{1}{2{,}3\,R}\int_0^{T}\frac{\mathrm{d}\,T}{T^2}\int_0^{T}(c_p' - c_p)\,\mathrm{d}\,T \\ &\quad + \frac{1}{2{,}3\,R\,T}\int_0^{c_p'} T\,\mathrm{d}\,c_p' - \frac{1}{2{,}3\,R\,T}\int_0^{c_f} T\,\mathrm{d}\,c_f. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wir setzen

$$\frac{1}{2{,}3\,R\,T}\int_0^{c_p'} T\,\mathrm{d}\,c_p' - \frac{1}{2{,}3\,R\,T}\int_0^{c_f} T\,\mathrm{d}\,c_f = i_p - i_f = \mathrm{i} \tag{17}$$

und erhalten die empirisch bestimmte „Dampfdruckkonstante" i; welche aber beim absoluten Nullpunkt verschwindet, ganz analog der Gleichung (10) bei festen Körpern. Die so definierte „empirische" Dampfdruckkonstante wird aber in gewissem Maße von der allotropen Modifikation des Bodenkörpers abhängig sein, da für jede allotrope Modifikation ein besonderes i_f anzunehmen ist. Zukünftige Messungen über *verschieden geartete* Bodenkörper sollen über die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung entscheiden[1]).

Beim Übergang von den Sublimationsgleichungen auf die Affinitätsgleichung (freie Energie) heben sich bekanntlich alle Glieder auf, welche sich auf *feste* Phasen beziehen, und somit auch i_f, und wir bekommen:

$$\mathfrak{J} = -\sum n i_p. \tag{18}$$

Wir sehen also, warum die Affinitätskonstante ($\mathfrak{J}$) *nicht gleich* der Summe *empirischer* Dampfdruckkonstanten (i) sein kann, womit auch diese scheinbare Abweichung von dem Wärmetheorem glatt erklärt wird.

Für $T = 1$ und $pv = RT$ reduziert sich die Gleichung (16) auf

$$L_0 = -2{,}3\, R \log p_0 = -\int_0^{p_0} v\, \mathrm{d}p = -F_0. \tag{19}$$

Da $\int_0^{p_0} v\, \mathrm{d}p$ thermodynamisch die Dimension der freien Energie hat, so hat auch der ganze Ausdruck (19) diese Dimension und kann daher nicht den Bestandteil der Entropie bilden.

Die Gleichung (11) können wir somit schreiben

$$\mathfrak{L} = -\int_0^{p_0} v\, \mathrm{d}p + c_p^0\, T + \int_0^T c_p'\, \mathrm{d}T - \int_0^T c_f\, \mathrm{d}T + \int_0^{c_p'} T\, \mathrm{d}c_p' - \int_0^{c_f} T\, \mathrm{d}c_f.$$

Sie gilt für den Druck p_0; für einen anderen Druck p, wird sie die Form

$$\begin{aligned} \mathfrak{L} &= -\int_0^{p} v\, \mathrm{d}p + c_p^0\, T + \int_0^T c_p'\, \mathrm{d}T - \int_0^T c_f\, \mathrm{d}T + \int_0^{c_p'} T\, \mathrm{d}c_p' - \int_0^{c_f} T\, \mathrm{d}c_f \\ &= -\int_0^{p} v\, \mathrm{d}p + (c_p^0 + c_p' - c_f)\, T \end{aligned} \tag{20}$$

[1]) Hiermit sollen die Gleichungen (20) bis (22) (l. c. S. 432) berichtigt werden und die Gleichungen (23) bis (23a) werden dadurch hinfällig.

haben, wodurch die bekannten Abweichungen vom ursprünglichen Kirchhoffschen Satze bei größeren Druckdifferenzen erklärt werden können. Dasselbe gilt auch für Gleichung (12), welche wir somit schreiben können

$$\begin{aligned} \mathfrak{Q} &= c_p^0 T + \int_0^T c_p' \,\mathrm{d}T + \int_0^{c_p'} T \,\mathrm{d}c_p' - \int_0^p v \,\mathrm{d}p \\ &= (c_p^0 + c_p') T - \int_0^p v \,\mathrm{d}p \end{aligned} \tag{21}$$

und welche der schon bekannten thermodynamischen Beziehung entspricht Für $T = 1$ und $p = p_0$ ergeben beide Ausdrücke die Gleichung (14).

Um aus der Gleichung (21) die Gleichung für die Entropie der Gase abzuleiten, müssen wir analog der Gleichung (8a) von ihr zuerst den Wert

$$L_0 + c_p^0 = -\int_0^{p_0} v \,\mathrm{d}p + c_p^0 = -2{,}3\, R \log p_0 + c_p^0$$

subtrahieren und wir erhalten

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &= \int_0^T c_p' \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{1}{T}\int_0^{c_p'} T \,\mathrm{d}c_p' - \int_0^p \frac{v \,\mathrm{d}p}{T} + \int_0^{p_0} v \,\mathrm{d}p \\ &= \int_0^T c_p' \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{1}{T}\int_0^{c_p'} T \,\mathrm{d}c_p' - 2{,}3\, R \log \frac{p}{p_0}; \end{aligned} \tag{22}$$

dieser Wert muß mit dem Werte (15) identisch sein und verschwindet mit $T = 1$ und mit dem *entsprechenden* Dampfdruck p_0.

Diese Überlegungen gelten natürlich auch für die Clapeyron-Clausiussche Gleichung in unserer Fassung [Gleichung (16) und (17)] und wir erhalten

$$\log p = \frac{1}{2{,}3\, R}\int_0^p \frac{v \,\mathrm{d}p}{T} = \frac{1}{2{,}3\, R\, T}\int_0^p v \,\mathrm{d}p + \frac{c_p^0}{2{,}3\, R} \log T + \frac{1}{2{,}3\, R}\int\int + \mathrm{i} \tag{23}$$

Da der Übergang zweier fester allotroper Modifikationen eben in einer (sprunghaften) Änderung des Volumens besteht, wird U_0 (S. 379) offenbar auch durch $\int_0^p v \,\mathrm{d}p$ darzustellen sein, weil es nach Nernst auch als freie Energie auftritt.

Da also $L_0 + c_p^0$ überhaupt nicht den Inhalt der Gasentropie bildet, ist es ganz irrelevant, ob c_p^0 bei $T = 1$ einen endlichen Wert hat oder gleich Null ist; die Gasentropie verschwindet auf jeden Fall mit $T = 1$ und $p = p_0$, so daß das Wärmetheorem auch für Gase *ohne jede „Entartung" vollkommen gültig ist.*

Für Flüssigkeiten ist vorläufig noch nicht entschieden, ob bei ihnen die spezifische Wärme mit $T = 1$ verschwindet oder nicht. Nach unserer Auffassung ist das aber vollkommen irrelevant; insofern die Flüssigkeiten bei $T = 1$ auch eine endliche spezifische Wärme haben sollten, tritt sie auf als ein Teil der freien Energie und bildet nicht den Bestandteil der Entropie.

Durch die Einführung des inneren Effektes können somit *alle* scheinbaren Abweichungen vom Nernstschen Wärmesatz einfach und restlos erklärt werden. Diese Erklärungen tragen natürlich vorläufig nur einen *qualitativen* Charakter, erst zukünftige Messungen bei tiefen Temperaturen sollen auch *quantitativ* die Existenz des inneren Effektes beweisen. Die Lehre vom inneren Effekt ist somit als eine *Erweiterung und Vervollkommnung* des Nernstschen Wärmesatzes zu betrachten und kann als *innere Thermodynamik* im Gegensatz zu der klassischen (*äußeren*) bezeichnet werden. Beide zusammen bilden dann die *vollständige* Thermodynamik. Der Nernstsche Wärmesatz erscheint uns somit nicht so sehr als ein „drittes" Gesetz, sondern eher als ein Keim eines neuen Wissensgebietes — der inneren Thermodynamik.

Zagreb, Jugoslavien, Technische Fakultät.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über den Zeeman-Effekt der Störungsstellen des $A\,^1\Pi$-Zustandes in CO.

Von **R. Schmid** und **L. Gerö** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1935.)

Die Beobachtungen über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die gestörten Linien der Ångström- und Herzberg-Banden werden an Hand einer Darstellung der verschiedenen Störungen des $A\,^1\Pi$-Zustandes zusammengestellt. Zur Kenntnis der Natur der störenden Terme werden einige Daten dieser aus der Lage der gestörten Linien abgeleitet.

I. In der vorliegenden Arbeit sollen die Aufnahmen [die zwecks anderer Untersuchungen[1]) erhalten worden sind, und welche die Banden von CO, CO^+ und CO_2 in der Gegend von 3800 bis 4500 Å in guter Auflösung und Lichtstärke aufweisen] betreffend die Beobachtungen über den Zeeman-Effekt der gestörten Linien der Ångström- und Herzberg-Banden, verwertet werden.

Die erste einschlägige Arbeit stammt von Crawford[2]). Eine weitere Untersuchung wurde von Watson[3]) vorgenommen. Zur Zeit dieser letzteren war der eigentliche Charakter der Störungen noch nicht erkannt. Watson selbst behandelt den experimentellen Befund auf Grund der Annahme, daß der Störungsvorgang einer Kreuzung des $A\,^1\Pi$-Endterms mit einem $^3\Pi$-Zustand zuzuschreiben sei, während kürzlich von Coster und Brons[4]) verschiedene $^1\Sigma$-, $^1\Pi$-, $^3\Sigma^+$-, $^3\Sigma^-$- und $^3\Pi$-Terme als Störungsursachen dargelegt worden sind. Ferner bespricht Watson die Versuchsdaten an Hand der Kronigschen Zeeman-Effektformel[5]) [für Bandenzustände dem Hundschen Falle a) zugeschrieben].

Magnetische Termaufspaltung $= \Delta\nu_{\text{norm.}} \cdot \dfrac{\Lambda(\Lambda + 2\Sigma)M}{J(J+1)}$. Die richtige Formel[6]) enthält dagegen im Zähler den Faktor $(\Lambda + \Sigma)$ anstatt Λ. Zur Deutung der Zeeman-Effekte der gestörten Bandenlinien bestrebt sich

---

[1]) Siehe R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 656, 1935. — [2]) F. H. Crawford, Phys. Rev. **33**, 341, 1929. — [3]) W. W. Watson, ebenda **42**, 509, 1932. — [4]) D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934. — [5]) R. de L. Kronig, Band Spectra and Molecular Structure. S. 37. — [6]) Siehe z. B. W. Jevons, Band Spectra of Diatomic Molecules, S. 252 oder W. Weizel, Bandenspektren, S. 150.

die vorliegende Arbeit jene Termaufspaltungsbilder der Tripletterme zu benutzen, die in einer früheren Mitteilung über den Zeeman-Effekt der dritten positiven CO-Banden[1]) angegeben worden sind. Betreffs Fig. 1 dieser Arbeit muß aber bemerkt werden, daß die oben angesetzten Symbole $J = \begin{cases} K+1 \\ K \\ K-1 \end{cases}$ eigentlich unter die $^3\Pi_a$-Reihe zu setzen wären, da im $^3\Pi_a$ die richtige Reihenfolge $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$ und $^3\Pi_2$ sei (wie es sich weiter aus dem Text selbst erklärt). Eine entsprechende Korrektur müsse auch in der Tabelle auf der S. 702 (l. c.) vorgenommen werden. Betreffend die experimentellen Beobachtungen von Watson muß noch hervorgehoben werden, daß seine Aufnahmen im Felde viel stärker exponiert zu sein scheinen (in der Reproduktion ist es sicherlich der Fall) als ohne Feld, was eine natürliche Folge des vertikalen Zusammendrückens der Entladung zwischen die Pole bei der Einschaltung des Magnetstromes ist. Das bringt aber das Herauskommen solcher „überzähliger" oder zu höheren Rotationsquantenzahlen gehörender Linien mit sich, die ohne Feld bei gleichen Expositionszeiten nicht photographiert, also damals noch nicht eingeordnet werden konnten. Wir glauben, daß diese Erscheinung für einige, von Watson selbst als stark unsymmetrisch bezeichnete Dublette — deren Auftreten in der vorliegenden Singulett-Triplett-Mischung überhaupt nicht leicht zu deuten ist — verantwortlich sei.

Zur Darstellung des Einflusses des magnetischen Feldes auf die Störungsstellen des $A\,^1\Pi$-Zustandes sind in den Fig. 1 und 2 nur die Ångström-Banden (0, 0) und (0, 1) einbezogen worden, da einerseits diese Banden am besten photographierbar sind und zweitens, da diese wenigstens je ein Muster der verschiedenen Störungen aufweisen. Fig. 1 und 2 wurden folgendermaßen gezeichnet: An Hand der Daten des $^1\Sigma$-Anfangszustandes der Banden (siehe die Arbeit von Schmid und Gerö) wurde das Termschema der oberen Zustände berechnet. Man subtrahierte nun von dem Werte der $F'(J)$-Reihe die experimentell beobachteten Wellenzahlen der $R(J-1)$-, $Q(J)$- und $P(J+1)$-Linien, wodurch das Schema der unteren Zustände erhalten wurde. Aus Daten entsprechender R- und P-Linien, die eigentlich identische Werte liefern sollten, wurde der Mittelwert gebildet. Man subtrahierte davon noch die Werte des Ausdrucks $F''(J) = B''(J+{}^1/_2)^2 - D''(J+{}^1/_2)^4$, was das Schema des „nicht-gestörten" unteren Zustandes wiedergibt, wenn man für B'' und D'' die entsprechenden Daten der Arbeit

[1]) R. Schmid, ZS. f. Phys. **89**, 701, 1934.

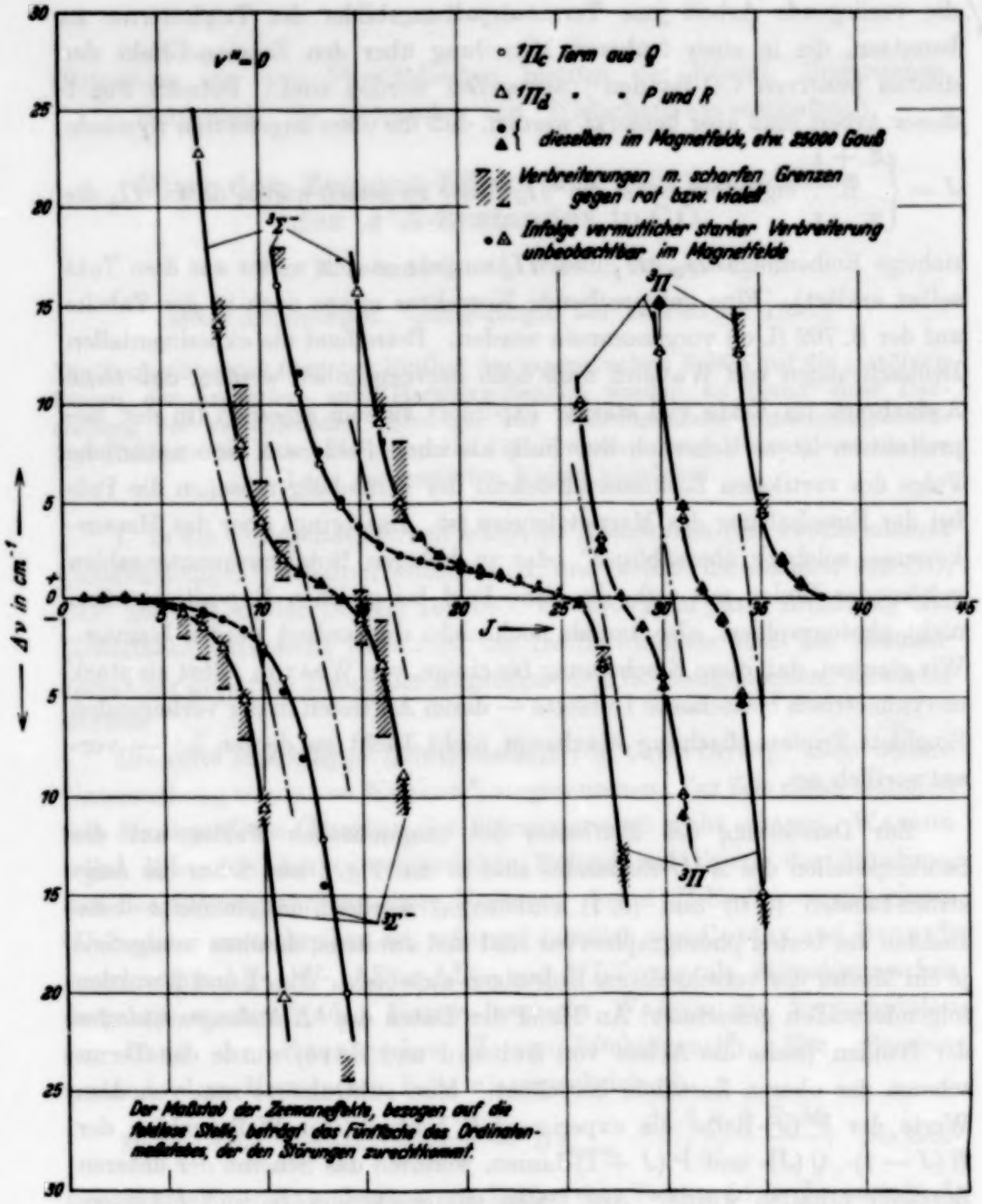


Fig. 1.

von Gerö[1]) einsetzt. Man bekommt in dieser Weise bis auf eine willkürliche Konstante die Abweichungen der gestörten von den ungestörten Termen. Der Wert der Konstante wurde so gewählt, daß diese Abweichungen bei

[1]) L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 669, 1935.

solchen J Null ergeben sollen, wo — auf Grund der Zeichnungen der Gerö-schen Arbeit gut erkennbar — keine Störung stattfindet. Eine negative Ordinate der Fig. 1 und 2 zeigt an, um wieviel cm^{-1}-Einheiten Linien, die am entsprechenden Term endigen, infolge der Störung gegen Violett verschoben worden sind.

Wurde entsprechend eine Linie durch das Magnetfeld im Verhältnis zu der feldlosen Linie gegen Violett verschoben, so ist der Betrag der Verschiebung nach unten aufgetragen worden, aber in einem fünffach vergrößerten Maßstabe. Wurde eine Verbreiterung beobachtet, so wurde ein entsprechendes Feld schraffiert usw. Wenn eine Linie durch das Feld nicht beeinflußt erscheint, wurde das ursprüngliche Symbol (Hohlkreis bei Q- und Dreieck bei P- und R-Linien) durch einen ausgefüllten Kreis ersetzt. Es kam auch vor — besonders in der $^3\Sigma$-Störung bei niedrigen J-Werten der (0, 1)-Bande —, daß eine Linie, die im feldlosen Bilde verhältnismäßig noch nicht zu schwach erschien, durch das Feld unsichtbar gemacht wurde (höchstwahrscheinlich, weil die Plattenschwärzung infolge der vermuteten starken Verbreiterung viel zu klein blieb, um beobachtbar zu werden). In solchen Fällen wurde ein Punkt in die Mitte des Symbols eingesetzt.

Schon diese mehr qualitative Darstellung läßt einige Gesetzmäßigkeiten hervortreten. Man sieht vor allem, daß die Singulettstörungen bei $v' = 1$ keine Zeeman-Effekte aufweisen. Das ist zu erwarten, da im Falle von $^1\Sigma^-$-Störungen neben den ursprünglichen $^1\Sigma \to {}^1\Pi$-Übergängen nur noch solche zwischen $^1\Sigma$-Zuständen vorkommen. Im Bereiche der $^1\Pi$-Störung sind die zwei $^1\Sigma \to {}^1\Pi$-Übergänge durchaus gleichgültig. [Bei niedrigen Werten der Rotationsquantenzahlen sind die regelrechten Zeeman-Effekte $^1\Sigma \to {}^1\Pi$ zu beobachten[1]). Die ausgefüllten Symbole in dieser Gegend wollen eben nur andeuten, daß hier keine Anomalien stattfinden.] An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß neben den $^1\Sigma$-Störungen, die von Coster und Brons aufgezeigt werden (in Banden mit $v'' = 1$ und $v'' = 3$), bei uns noch eine weitere, in der Herzberg-Bande (0, 4) bei $J = 23$, ebenfalls nur im Q-Zweige (also auch $^1\Sigma^-$ wie die anderen) beobachtet wurde. Von dieser Störung wurde durch Coster und Brons nur die eine Q-Komponente — beobachtet in der (0, 4)-Ångström-Bande — angegeben und die Störung als solche nicht erkannt, während unsere Aufnahmen (mit und ohne Feld an demselben Orte) auch die gleichstarke andere Komponente sehr klar aufweisen.

[1]) Siehe E. C. Kemble, R. S. Mulliken und F. H. Crawford, Phys. Rev. **30**, 438, 1927.

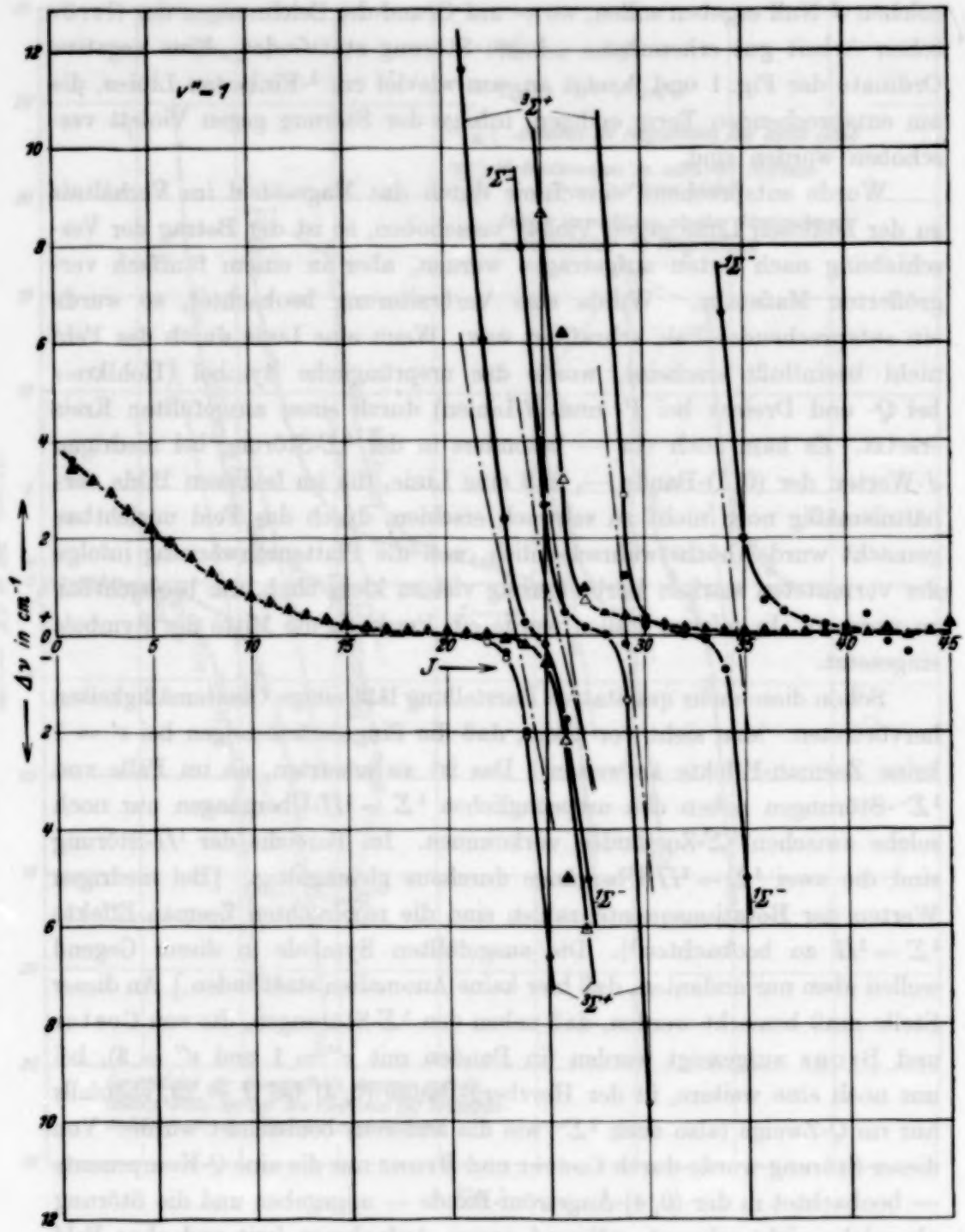


Fig. 2.

Die Mehrzahl der Verschiebungen, die infolge des Magnetfeldes auftreten, wirkt in dem Sinne, daß die Störungen selbst, d. h. die meisten Linien, die wegen der Störung nach z. B. Violett verschoben worden sind,

sich im Magnetfelde noch mehr in dieser Richtung verlagern. Nur in den Einzelfällen (im $^3\Pi$ bei $v'' = 0$ und im $^3\Sigma^+$ bei $v'' = 1$) begegnet man magnetischen Verschiebungen, die die schon feldlos vorhandenen Störungen aufzuheben bestrebt sind. Was die absolute Größe der magnetischen Verschiebungen, als Funktion der Feldstärke betrifft, kann man sagen, daß diese keinesfalls proportional, dagegen höchstwahrscheinlich quadratisch mit der Feldstärke wachsen. Eine genaue, zahlenmäßige Gesetzmäßigkeit kann hier, wo — infolge der Breite (und unsymmetrischen Schwärzung innerhalb) der Verschiebungen — die am Komparator ablesbaren Abstände mehr oder minder undefiniert sind, wohl nicht erwartet werden.

Versucht man eine Deutung der beobachteten Effekte an Hand der theoretischen Vorhersage für $^1\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$- und $^1\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$-Übergänge, so ergibt sich, daß die inneren Triplettkomponenten am wenigsten an Schärfe (unter dem Einfluß des Feldes) gelitten haben, eine Beobachtung, die mit allen Triplettzuständen Fall a) oder b) verträglich ist. Ferner ist festzustellen, daß auch Verbreiterungen vom Betrage des zwei- bis vierfachen von $\Delta\nu_{\text{norm.}}$, wie es bei den äußeren Komponenten eines Triplettzustandes im Falle b) zu erwarten wäre, hier nirgends vorkommen. Auch ist keine Triplettaufspaltung zu beobachten, welche als Paschen-Back-Effekt zu deuten wäre (siehe Schmid l. c.). Ein Merkmal des zerstörenden Einflusses des Feldes auf die feldlose Triplettstruktur könnte vielleicht bei den äußeren Komponenten vermutet werden, wo die magnetischen Verschiebungen entgegen den Störungsverschiebungen gerichtet sind. — Im Zustand $v'' = 4$ liegt der Fall vor, daß die Triplettstörung bei den allerersten J-Werten stattfindet. Leider ist das Kopfgebiet der Herzberg-Bande (0, 4) zu stark überlagert, um eine genaue Untersuchung des Einflusses der Störung auf den regelrechten Zeeman-Effekt vornehmen zu können. Die 6100 Å-(0, 4)-Ångström-Bande liegt in einem günstigeren Spektralbereich, unglücklicherweise aber wurde sie bisher noch nicht auf den Zeeman-Effekt untersucht.

II. Zur Beurteilung der Daten der störenden Terme auf Grund einiger bisher bekannter Angaben wurde Tabelle 1 zusammengestellt. In der zweiten Vertikalreihe befinden sich die vermutlichen Störungsursachen. Zur Vertikalreihe I. und II. soll folgendes bemerkt werden.

In der Fig. 3 soll das Schneiden zweier Terme, T_1 und T_2, dargestellt werden. Dabei sei: $T_1 = C + B_1 J(J+1)$ und $T_2 = B_2 J(J+1)$. Es soll näherungsweise angenommen werden, daß der arithmetische Mittelwert

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{C}{2} + \frac{B_1 + B_2}{2} J(J+1)$$

durch den Schnittpunkt geht und daß $\bar{T}$ nicht nur in dem ungestörten Bereiche, sondern auch in der Nähe des Schnittpunktes selbst symmetrisch zwischen den gestörten Termen gelegen bleibt. [Für das Schneiden von Termen mit sehr ungleicher Natur (Multiplizität, Symmetrie usw.) wohl eine sehr rohe Approximation.] Verfügt man über eine genügende Anzahl von Paaren der übereinander liegenden Termwerte, so kann der Mittelwert und daraus wiederum — bei Kenntnis z. B. des T_2-Zustandes — der störende Zustand T_1 bzw. dessen Konstanten berechnet werden. In den Fig. 1 und 2 — deren Koordinatensystem aus der Fig. 3 durch eine einfache Subtraktion von $T_2 = B_2 J(J+1)$ zu gewinnen ist — sind die Kurven, die durch die Mittelpunkte zusammengehöriger Termwerte hindurchgehen, strichpunktiert ausgezogen. Die Schnittpunkte dieser Kurven mit der Abszissenachse geben die J-Werte der Störungsstellen — Vertikalreihe I in der Tabelle 1 — an. Die Gleichung der $\bar{T}$-Kurve in diesem Koordinatensystem lautet:

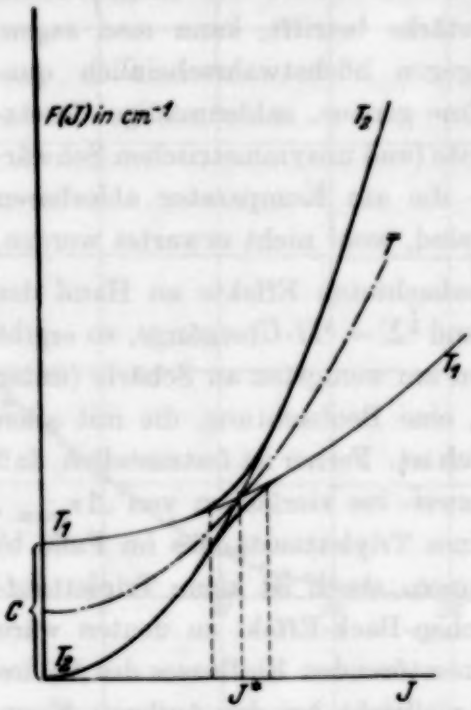


Fig. 3.

$$\bar{T} = \frac{C}{2} + \frac{B_1 - B_2}{2} J(J+1).$$

Die Neigungen der $\bar{T}$-Kurven in den Schnittpunkten ($J = J^*$) sind durch $(B_1 - B_2)(J^* + {}^1/_2)$ gegeben. Fig. 1 und 2 zeigen, daß diese Neigungen durchweg negativ sind. Die Werte dieser befinden sich in der Vertikalreihe II in der Tabelle 1. Da B_2 gleich B'' der Ångström-Banden bekannt ist, können aus den Werten der Spalten I und II die B_1-Konstanten der störenden Terme berechnet werden (Spalte V). — Eine andere Methode, die ebenfalls diesem Zweck zustrebt, ist die folgende: Die Ordinaten der Figuren in der Geröschen Arbeit geben die $(B' - B'')$-Werte der entsprechenden Banden an (siehe den Text a. a. O.). In störungsfreien Bereichen verlaufen die Kurven horizontal, wo aber Störungen stattfinden, bekommt man einen steigenden und einen sinkenden Zweig, den negativen bzw. posi-

Tabelle 1.

Bande	Störender Term	I	II	III	IV	V	VI
0→0	$^3\Sigma^-$	9,35	— 4,93	9,65	0,580	1,100	1,136
	$^3\Sigma^-$	12,45	— 4,55	12,65	0,515	1,249	1,266
	$^3\Sigma^-$	16,55	— 4,61	16,75	0,483	1,330	1,330
	$^3\Pi$	26,90	— 5,74	27,35	0,440	1,391	1,416
	$^3\Pi$	30,60	— 7,32	(31,25)	(0,459)	1,365	1,378
	$^3\Pi$	34,40	— 9,04	(34,90)	(0,473)	1,341	1,350
0→1	$^3\Sigma^+$	23,50	— 2,32	24,05	0,409	1,480	1,500
	$^1\Sigma^-$	25,70	— 2,28	26,00	0,403	1,491	1,512
	$^3\Sigma^+$	26,15	— 3,38	26,75	0,428	1,451	1,462
	$^3\Sigma^+$	29,10	— 4,86	29,50	0,448	1,411	1,422
	$^1\Sigma^-$	34,70	— 3,95	35,10	0,431	1,465	1,456

tiven Kurventeilen der Fig. 1 und 2 der vorliegenden Arbeit entsprechend. Jeder Punkt dieser auf- bzw. absteigenden Kurven, die den Wert von $\frac{Q(J) - Q(J-1)}{2}$ als Funktion von J aufgetragen darstellen, gibt den Wert von $(B' - B'')$ eigentlich nicht bei J, sondern zwischen $(J-1)$ und J, also bei $(J - {}^1/_2)$ an. Es ist zu erwarten, daß, wenn man die auf- und absteigenden Zweige lange genug verfolgen könnte, diese beide einer anderen ebenfalls horizontalen Geraden sich nähern müßten, deren Höhe durch den Wert von $(B' - B'')$ definiert sein würde, für welchen an der Stelle von B'' die Rotationskonstante nicht des gestörten $A\,^1\Pi$-Zustandes, sondern die des störenden Terms eingesetzt werden müßte. Wiederum kann man die Annahme machen, daß — wenn die Natur (Symmetrie, Multiplizität usw.) der sich schneidenden Terme nicht allzusehr verschieden ist — sich der Schnittpunkt der auf- und absteigenden $(B' - B'')$-Kurven im gleichen Abstand von den horizontalen Geraden, die den störungserleidenden bzw. störenden Termen zukommen, befinde. Die Abszisse des Schnittpunktes — nach Subtraktion von ${}^1/_2$ — liefert also den $J = J^*$-Wert des Termschnittpunktes. Die Ordinate, vermindert um die Höhe der horizontalen Gerade, die dem gestörten Terme entspricht, gibt den halben Wert des Unterschiedes der Rotationskonstanten der gestörten und störenden Terme an, woraus sich wieder — da erstere bekannt ist — die Rotationskonstante des störenden Terms berechnen läßt. Die Vertikalreihe III der Tabelle 1 enthält die Abszissen, IV die Ordinaten der Schnittpunkte der Kurven aus der Arbeit von Gerö. Man sieht, daß die Zahlen in III durchweg um ungefähr eine halbe Einheit höher als die in I sind. Vertikalreihe V stellt die Werte der Rotationskonstanten der störenden Terme, berechnet aus I und II und Reihe VI dieselben aus IV berechnet dar. Man sieht,

daß die Ergebnisse der beiden Methoden keine allzusehr divergierenden Resultate liefern. (Bei den zwei letzten $^3\Pi$-Störungen der (0, 0)-Bande mußte der Schnittpunkt durch Extrapolation ermittelt werden.)

Die Realität dieser Rotationskonstanten hängt davon ab, inwieweit die hierfür zugrunde gelegte Annahme: die gleiche Natur der störenden und gestörten Terme, oder mit anderen Worten, die Symmetrie des Störungsvorgangs um den Termschnittpunkt für den vorliegenden Fall, zutrifft. Da der gestörte Zustand ein $^1\Pi$ ist, wird man dies am wenigsten für die äußeren $^3\Sigma$-Komponenten erwarten können. Tatsächlich differieren diese B-Werte am meisten voneinander, obwohl ihr arithmetischer Mittelwert vom B-Wert der mittleren Komponente nicht allzusehr abweicht.

Die Rotationskonstanten der drei Triplettkomponenten sollten eigentlich nicht voneinander abweichen. Diese Forderung läßt eine weitere Methode zur Bestimmung der B-Werte der störenden Tripletterme zu, die auch von Coster und Brons (l. c.) angewendet wurde. Das Verfahren benutzt die J-Werte der drei Überschneidungen — Coster und Brons gebrauchen noch ganzzahlige J-Werte — und die drei Termhöhedifferenzen, die den Überschneidungspunkten entsprechen. Diese Methode ist definitionsgemäß nur bei Multiplett-Σ-Störungen brauchbar[1]), bewährt sich aber meistens auch dann, wenn — mangels genügender Daten, z. B. im vorliegenden Falle für die Störungen in den weiteren (0, 2)-, (0, 3)- usw. -Banden — die oben angegebenen Neigungs- bzw. Schnittpunktverfahren unanwendbar sind. Coster und Brons geben für die Rotationskonstanten der vorliegenden zwei störenden Terme

$$^3\Sigma^- \ldots B = 1{,}24 \quad \text{und} \quad ^3\Sigma^+ \ldots B = 1{,}18$$

an, wogegen auf Grund der Tabelle 1 als Mittelwerte

$$^3\Sigma^- \ldots B = 1{,}235 \text{ und } ^3\Sigma^+ \ldots B = 1{,}454$$

erhalten werden.

Die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden müßte eigentlich an einem Beispiel geprüft werden, wo der störende Term aus einer wirklichen Rotationsanalyse selbst bekannt ist und wo die Natur der sich gegenseitig störenden Terme ähnlich, dabei der störende Term selbst ein Multiplett Σ ist. Diesen Forderungen kommt vielleicht am meisten die $^2\Sigma \sim {}^2\Pi$-Störung im Bandenspektrum des CO^+ nahe[2]). Die Störung, die in der (8, 0)

[1]) Siehe jedoch D. Coster, F. Brons u. A. van der Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933. — [2]) D. Coster, H. H. Brons u. H. Bulthuis, ebenda **79**, 787, 1932; H. Bulthuis, Dissertation, Groningen 1934.

$^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Bande zu beobachten ist, liefert folgende Werte der Rotationskonstante des störenden $^2\Sigma$ ($v = 14$)-Terms:

B	$^2\Sigma$-Dublettkomponente		Mittelwert
	$J = K + 1/2$	$J = K - 1/2$	
Aus den Neigungen der Mittelwertskurven	1,675	1,747	1,711
Aus den Schnittpunkten der $(B'-B'')$-Kurven	1,656	1,752	1,704
Aus den Termhöhen der Überschneidungspunkte			1,701
Extrapoliert aus der Bandenanalyse ($v = 0$ bis 4)			1,67

Man sieht, daß die extremsten Werte noch innerhalb der Fehlergrenze von 5% bleiben.

Tabelle 2.

Gestörter Term $A\,^1\Pi(v)$		Störender Term	J^*	$G + F(J^*)$	B
v	B				
0	1,6001	$^3\Sigma^-$	9,25	152	
		$^3\Sigma^-$	12,30	262	1,24
		$^3\Sigma^-$	16,40	457	
		$^3\Pi$	26,85	1198	
		$^3\Pi$	30,70	1554	1,37
		$^3\Pi$	34,40	1946	
1	1,5775	$^1\Pi$	(0)	(1480)	—
		$^3\Sigma^+$	23,55	2392	
		$^1\Sigma^-$	25,60	2556	1,50
		$^3\Sigma^+$	26,20	2605	1,17
		$^3\Sigma^+$	29,05	2858	
		$^1\Sigma^-$	34,65	3428	1,46
2	1,5550	$^3\Sigma^-$	25,15	3952	
		$^3\Sigma^-$	28,40	4227	1,22
		$^3\Sigma^-$	32,20	4591	
3	1,5324	$^3\Sigma^+$	28,00	5585	
		$^3\Sigma^+$	30,65	5827	1,13
		$^3\Sigma^+$	33,50	6111	
		$^1\Sigma^-$?	(38)	(6610)	—
4	1,5099	$^3\Sigma^+$	(0)	(5720)	—
		$^1\Sigma^-$	22,95	6550	—
		$^3\Sigma^-$	33,75	7489	
		$^3\Sigma^-$	37,10	7851	1,18
		$^3\Sigma^-$			
7	1,4324	$^3\Sigma^-$	25,8	11 644	
		$^3\Sigma^-$	29,3	11 926	1,14
		$^3\Sigma^-$			

Zum Schluß wurden noch die zur Zeit wahrscheinlichsten Daten der verschiedenen Störungen des $A\,{}^1\Pi$-Zustandes in der Tabelle 2 zusammengestellt. In der ersten Vertikalreihe sind die gestörten $A\,{}^1\Pi$-Zustände angegeben, in der zweiten die vermutlichen Störungsursachen. Die Spalte $G + F\,(J^*)$ stellt die Lage des gestörten $A\,{}^1\Pi$-Terms — von der Nullstelle der (0, 0)-Ångström-Bande gerechnet — dar. Unter J^* sind die Werte der Rotationsquantenzahlen aufgeführt, bei welchen die Kreuzung stattzufinden scheint. In der letzten Vertikalreihe sind die wahrscheinlichen Rotationskonstanten der störenden Terme angegeben.

Die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden die Spektralaufnahmen, die im Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, unter der Leitung von Herrn Prof. Robert S. Mulliken gewonnen worden sind. Die weitere Auswertung erfolgte im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Zur Entstehung von Protonen bei der Beschießung von Palladium mit Elektronen.

Von **R. Kollath** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1935.)

Die Eigenschaft von wasserstoffbeladenem Palladium, bei Elektronenbombardement Protonen abzugeben, wurde bereits von Sugiura zur Herstellung von Protonenstrahlen verwendet, ohne daß jedoch der Vorgang der Protonenentstehung geklärt war. In der vorliegenden Arbeit werden experimentell die in dieser Methode steckenden Möglichkeiten zur Herstellung intensiver Strahlen langsamer Protonen genauer untersucht. Auf Grund der gefundenen Eigenschaften wird dann ein qualitatives Bild vom Mechanismus der Protonenentstehung entworfen.

Versuche, durch Elektronenbeschießung von wasserstoffbeladenen Palladiumoberflächen Protonenstrahlen herzustellen, werden von Goldmann[1]) auf der Suche nach einer brauchbaren Protonenquelle erwähnt. Gleichzeitig hat unabhängig davon Sugiura[2]) diese Methode bei Beugungsuntersuchungen praktisch angewendet, ohne den eigentlichen Mechanismus der Protonenentstehung untersucht zu haben. Um die in dieser Methode enthaltenen Möglichkeiten zur Herstellung intensiver und homogener Strahlen von *langsamen* Protonen zu prüfen, werden die Entstehungsbedingungen der Protone in Abhängigkeit von verschiedenen Variablen im folgenden genauer untersucht.

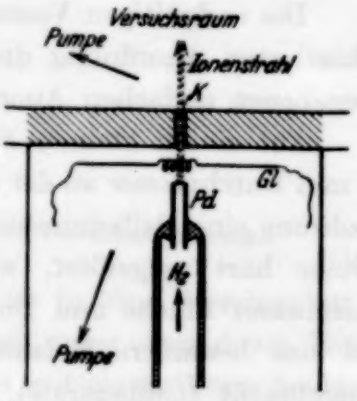


Fig. 1. Prinzip der Herstellung eines Protonenstrahls bei der „Palladiummethode".

I. Vorversuche.

Die ersten orientierenden Versuche wurden mit einer ähnlichen Anordnung durchgeführt, wie sie Sugiura benutzt hat, das Prinzip einer solchen Anordnung ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. Ein an einem Ende zugeschmolzenes Palladiumröhrchen *Pd* (wie es gewöhnlich zum Einlassen von Wasserstoff in Vakuumapparaturen benutzt wird) wurde am zugeschmolzenen Ende solange abgefeilt, bis nur noch eine einige Zehntel

[1]) F. Goldmann, Ann. d. Phys. **10**, 460, 1931. — [2]) Y. Sugiura, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Japan **16**, 29—40, 1931, Nr. 310.

Millimeter dünne Pd-Stirnfläche stehenblieb, die den Innenraum des Röhrchens, der mit einem H_2-Vorratsgefäß in Verbindung stand, vom Außenraum luftdicht trennte. Der Stirnfläche gegenüber in einigen Millimeter Abstand stand ein Glühdraht *Gl* (thor. W-Draht 0,15 mm Durchmesser) und in einigen weiteren Millimeter Abstand eine Blende *K*; letztere war als Kanal ausgebildet, um den darüberliegenden Versuchsraum nach Möglichkeit von Wasserstoff frei zu halten. Der Wasserstoff diffundiert bei Erwärmung des Pd infolge Heizung des Glühdrahtes und Elektronenbombardement aus dem Innenraum des Pd-Röhrchens in den Glühdrahtraum. Eine Pumpe steht mit dem Glühdrahtraum in direkter Verbindung, während der Versuchsraum durch eine besondere Pumpe evakuiert wird. Bei Anlegung geeigneter Spannungen tritt dann durch die Kanalblende ein Ionenstrahl hindurch, der hauptsächlich aus Protonen und H_2^+-Ionen besteht. Wie sich in diesen Vorversuchen jedoch bald zeigte, waren die Palladiumröhrchen in ihren Wandstärken schwer kontrollierbar und in ihren Eigenschaften nicht genügend reproduzierbar, außerdem aber war die Erwärmung des Pd, die durch den Glühdraht besorgt wurde, mit Glühdrahtheizung und Elektronenbeschleunigung eng gekoppelt, so daß eine gesonderte Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Komponenten nicht möglich war.

II. Versuchsanordnung.

Die endgültigen Versuche wurden daher mit der in Fig. 2 maßstäblich skizzierten Anordnung durchgeführt, die gegenüber der unter I. wiedergegebenen einfachen Anordnung gewisse Vorteile bietet:

Auf einem kleinen Folienträger aus Kupfer mit einer Öffnung von 3 mm Durchmesser an der oberen Stirnfläche ist als Verschluß dieser Durchbohrung eine Palladiumfolie von 0,1, in manchen Versuchen auch 0,05 mm Dicke hart aufgelötet, wodurch eine durchlässige Palladiumfläche von definierter Fläche und Dicke geschaffen ist. Im Innern des Folienträgers ist eine besondere Heizung für diesen und damit auch für die Pd-Folie angebracht (Glühspirale), wodurch weitgehende Unabhängigkeit von der Erwärmung durch den Glühdraht erreicht wird. Ein Thermoelement, dessen Drähte in unmittelbarer Nähe der Pd-Folie am Folienträger angebracht sind, gestattet eine Kontrolle der Temperatur des Folienträgers und damit auch der Pd-Folie. Ein Führungsring aus hitzebeständigem Isolationsmaterial ermöglicht im Zusammenwirken mit einem weiter unten angebrachten Federrohr[1]) eine genaue Justierung der Pd-Folie, wodurch die Lage der

[1]) In Fig. 2 nicht eingetragen.

Einzelteile gegeneinander auch nach dem Auseinandernehmen und Wiederzusammensetzen der Apparatur reproduziert werden kann.

Von den übrigen in Fig. 2 skizzierten Apparaturteilen sei noch erwähnt: Der Folienträger ist direkt an eine Hartglasröhre angeschmolzen; es konnten so Temperaturen des Folienträgers bis zu 500° C verwendet werden. Um den Innenteil ist ein wassergekühltes Cu-Rohr herumgelegt, das die Kittung der äußeren Glasröhre gegen Erwärmung schützt. Die Glasröhre

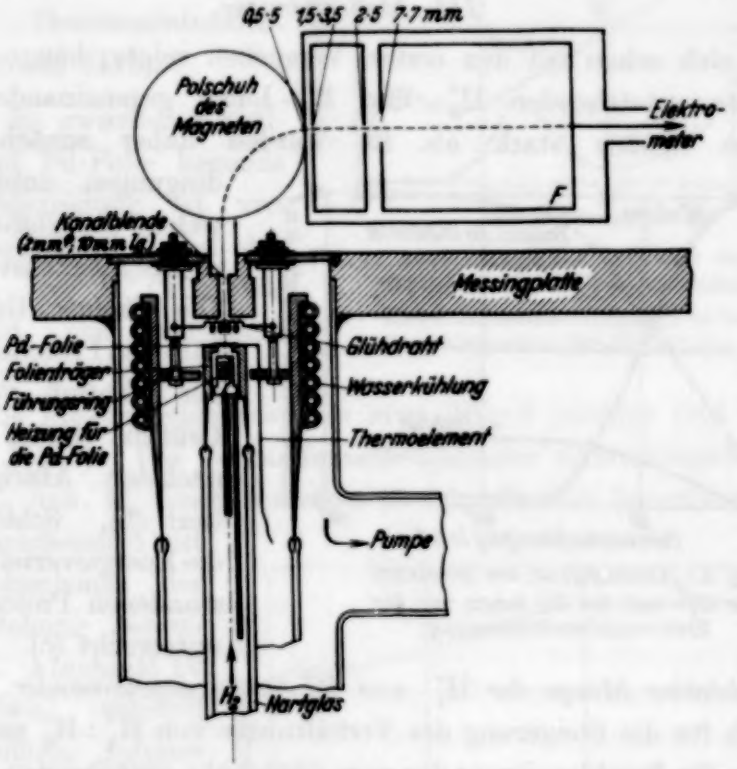


Fig. 2. Maßstäbliche Skizze der schließlich benutzten Versuchsanordnung.

mit den bisher beschriebenen Apparaturteilen ist in eine Messingplatte eingekittet. Auf dieser Messingplatte befindet sich unter einer durch Fett gedichteten Glasglocke ein Hufeisenelektromagnet mit einem 5 mm breiten Luftspalt, in welchem die nach oben in den Versuchsraum eintretenden Wasserstoffionen nach ihren Massen getrennt werden, und ferner hinter einigen Blenden ein Faraday-Käfig F, verbunden mit einem Elektrometer, in welchem diejenigen Ionen aufgefangen und in ihrer Menge gemessen werden, die um 90° aus ihrer ursprünglichen Strahlrichtung abgelenkt worden sind.

Das Elektrometer ist im allgemeinen zwecks bequemerer Messung über einen hochohmigen Widerstand (von etwa $10^9\ \Omega$) geerdet. Der Magnet

ist von der Messingplatte isoliert, um die Ionen vor dem Eintritt in den Magneten nochmals beschleunigen zu können. Mittleren Versuchsbedingungen entsprechen z. B. die folgenden Spannungen:

Glühdraht gegen Pd-Folie (Elektronenbeschleunigung) auf . . — 100 Volt
Pd-Folie gegen Kanalblende (Ionenbeschleunigung) auf . . . + 120 „
Messingplatte gegen Magnet (Nachbeschleunigung d. Ionen) auf + 150 „

III. Meßergebnisse.

Wie sich schon bei den ersten Versuchen zeigte, hängt die relative Menge der entstehenden H_1^+- und H_2^+-Ionen gegeneinander von verschiedenen Größen stark ab. Es wurden daher zunächst die Bedingungen untersucht, für welche die *relative* Protonenmenge möglichst groß ist (a). Die *absolute* Größe der erhaltenen Protonenströme und der Einfluß verschiedener Größen darauf wird im nächsten Abschnitt diskutiert (b). Schließlich wird die Energieverteilung der entstandenen Protonen genauer untersucht (c).

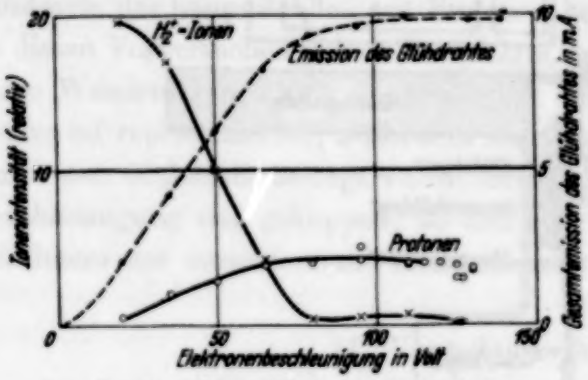


Fig. 3. Abhängigkeit der Intensität der H_1^+- und der H_2^+-Ionen von der Elektronenbeschleunigung.

a) Relative Menge der H_1^+- *und* H_2^+-*Ionen gegeneinander.* Besonders wesentlich für die Steigerung des Verhältnisses von $H_1^+ : H_2^+$ zeigte sich die Erhöhung der Beschleunigung der vom Glühdraht ausgehenden Elektronen; ein Meßbeispiel hierfür ist in Fig. 3 wiedergegeben: Über der Elektronenbeschleunigung als Abszisse ist die Gesamtemission des Glühdrahtes (gestrichelte Linie und rechte Ordinatenteilung), sowie die im Faraday-Käfig *F* aufgefangene Protonenmenge (○—○) und H_2^+-Ionenmenge (×—×) in relativem Maß (linke Ordinatenteilung) aufgetragen: Mit steigender Elektronenbeschleunigung steigt die Zahl der Protonen, während die Zahl der H_2^+-Ionen stark absinkt. Das Verhältnis $H_1^+ : H_2^+$ steigt also mit wachsender Elektronenbeschleunigung außerordentlich an und erreicht schließlich einen über einen größeren Bereich konstanten Wert oberhalb 80 Volt Elektronenbeschleunigung. Diese Verschiebung des Verhältnisses beider Ionenarten zugunsten der Protonen ist aber wahrscheinlich nicht allein auf die Vergrößerung der Elektronen*energie* zurückzuführen, sondern zu einem gewissen Teil auch auf

die Vergrößerung der Elektronen*menge*. Das ist bereits dadurch angedeutet, daß oberhalb 80 Volt trotz steigender Elektronenbeschleunigung das Verhältnis $H_1^+ : H_2^+$ annähernd konstant bleibt, was mit der Konstanz der Glühemission parallel geht[1]). Darüber hinaus ergaben ferner Versuche unter sonst gleichen Verhältnissen mit größer werdendem Elektronensättigungsstrom ein stärker als proportionales Anwachsen der absoluten Protonenintensität (vgl. Abschnitt IIIb).

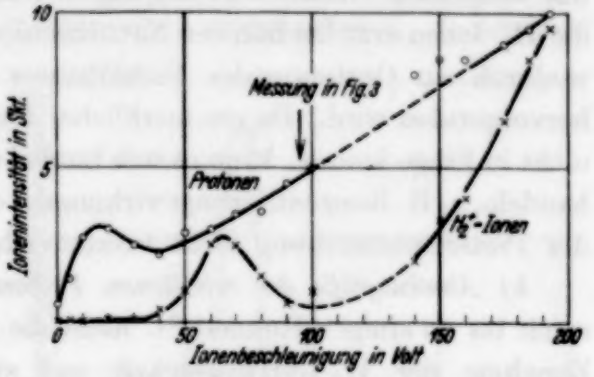


Fig. 4. Abhängigkeit der Intensität der H_1^+- und der H_2^+-Ionen von der Ionenbeschleunigung.
Elektronenbeschleunigung: 95 Volt.
Gesamtemission des Glühdrahts: 10 mA.

Auch die zwischen Kanalblende und Pd-Folie liegende Ionenbeschleunigung ist von wesentlichem Einfluß auf das Verhältnis von $H_1^+ : H_2^+$, wie Fig. 4 zeigt. Die Elektronenbeschleunigung wurde zu 95 Volt, die Elektronenemission zu etwa 10 mA gewählt (vgl. die Bedingungen in Fig. 3). Das Vorhandensein optimaler Entstehungsbedingungen für die H_1^+- bzw. H_2^+-Ionen bei etwa 20 bzw. 65 Volt Ionenbeschleunigung hängt wahrscheinlich mit dem Mechanismus der Ionenentstehung zusammen (vgl. Abschnitt IV dieser Arbeit), während der schließliche Intensitätsanstieg beider Ionenarten auf der Sammelwirkung des beschleunigenden Feldes beruht.

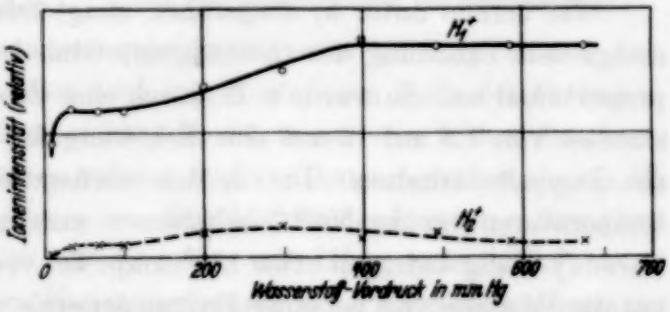


Fig. 5. Abhängigkeit der Intensität der H_1^+- und H_2^+-Ionen vom Wasserstoffdruck.
Elektronenbeschleunigung: 125 Volt.
Glühdraht-Gesamtemission: 8,3 mA.
Ionenbeschleunigung: 100 Volt.
Folienträgertemperatur: 285° C.

Im Gegensatz zu dem vorigen ist der *Wasserstoffvordruck* jenseits der Pd-Folie (vom Glühdraht aus gesehen) in einem weiten Bereich ohne wesentlichen Einfluß auf die relative Zahl der H_1^+- und der H_2^+-Ionen zueinander, wie Fig. 5 zeigt.

---

[1]) Allerdings könnte man hier wohl auch an Zusammenhänge mit dem Ionisierungsquerschnitt des Wasserstoffs gegenüber Elektronen denken.

Erwähnt sei an dieser Stelle auch noch ein gewisser Einfluß der Nachbeschleunigung der Ionen, die zwischen der Kanalblende und dem Magneten angelegt wird und in den bisher beschriebenen Versuchen meist 150 Volt betrug: Die absolute Ionenausbeute nimmt für beide Ionenarten schließlich mit steigender Nachbeschleunigung zu; dieser Intensitätsanstieg setzt für die H_2^+-Ionen erst bei höherer Nachbeschleunigung ein als für die Protonen, wodurch ein Optimum des Verhältnisses von $H_1^+ : H_2^+$ bei etwa 100 Volt hervorgerufen wird. Da ein merklicher Durchgriff durch den Blendenkanal nicht in Frage kommt, kann es sich hierbei nur um sekundäre Erscheinungen handeln, z. B. Konzentrierungswirkungen, die mit dem eigentlichen Vorgang der Protonenentstehung nicht zusammenhängen.

b) Absolutgröße der erhaltenen Protonenströme. Die *Folientemperatur* spielt bis zu einigen Hundert °C nicht die Rolle, die man nach der starken Zunahme der H_2-Durchlässigkeit mit steigender Temperatur erwarten würde. Dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, daß das Palladium auch bei Zimmertemperatur in den hier angestellten Versuchen weitgehend mit Wasserstoff gesättigt ist, weshalb auch eine merkliche Protonenemission schon unmittelbar nach Beginn der Elektronenbeschießung bei noch kalter Folie einsetzt. Immerhin steigt zwischen 400 und 500° C die Protonenintensität recht merklich an (um etwa 30%), so daß weitere Temperaturerhöhung noch zu starker Intensitätssteigerung führen dürfte[1]).

Wie bereits unter a) ausgeführt, steigt ferner die absolute Protonenmenge mit Erhöhung des (gesättigten) Glühelektronenstromes stärker als proportional an. So wurde z. B. durch eine Erhöhung des Glühelektronenstromes von 7,5 auf 10 mA eine Erhöhung des Protonenstromes auf etwa das Doppelte erhalten. Die in den vorliegenden Versuchen bei Folientemperaturen bis zu 500° C erhaltenen maximalen Protonenströme zum Faraday-Käfig betragen etwa 10^{-9} Amp. bei etwa 10 mA Elektronenstrom auf die Pd-Folie und bei einer Protonenenergie von etwa 220 Volt. Zwecks Erreichung größerer absoluter Protonenmengen müßte nach dem vorangegangenen die auf das Pd auftreffende Elektronenmenge und ferner die Temperatur des Palladiums möglichst gesteigert werden. Daß auf diesem Wege eine Vergrößerung des Protonenstromes um eine Zehnerpotenz leicht zu erreichen ist, zeigten orientierende Versuche mit der in den Vorversuchen beschriebenen einfacheren Anordnung, mit der durch entsprechende Maßnahmen 10^{-8} Amp. im Faraday-Käfig gemessen wurden; diese absolute

[1]) Bei höheren Palladiumtemperaturen muß für schnelles Abpumpen des Wasserstoffs im Glühdrahtraum gesorgt werden, weil sonst infolge von Entladungserscheinungen starke Intensitätsschwankungen auftreten.

Protonenmenge entspricht dem von Sugiura bei etwa gleicher „Strahlgeometrie" erhaltenen gesamten Protonenstrom[1]).

c) Energieverteilung und absolute Energie der Protonen. Steigert man die Spulenstromstärke des Elektromagneten und mißt man gleichzeitig die Aufladung des Faraday-Käfigs im Elektrometer, so erhält man eine „magnetische Verteilungskurve", die den ursprünglichen Ionenstrahl nicht nur in Einzelstrahlen nach den verschiedenen Massen[2]) aufspaltet, sondern außerdem jeden dieser Einzelstrahlen, also z. B. den Protonenstrahl, noch nach den in ihm enthaltenen Protonengeschwindigkeiten zerlegt. Eine solche magnetische Verteilungskurve, wie sie schließlich unter Berücksichtigung der unter a) gefundenen Eigenschaften dieser Protonenquelle für möglichst große relative *Protonen*intensität optimal erhalten wurde, ist in Fig. 6 wiedergegeben.

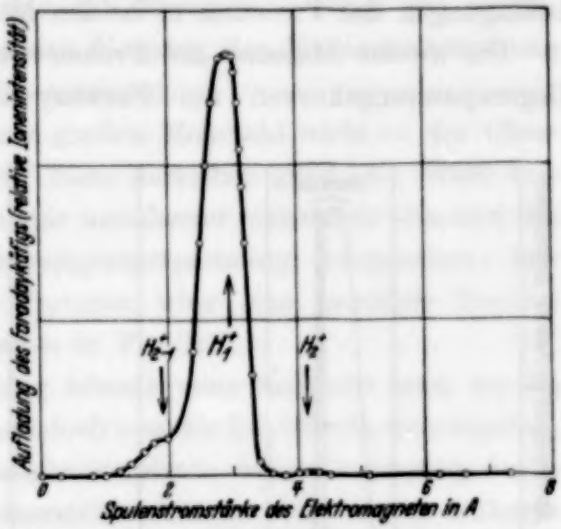


Fig. 6. Magnetische Verteilungskurve (Massen- bzw. Geschwindigkeitsspektrum) der bei der Pd-Methode entstehenden Ionen. (Bedingungen für Protonenentstehung besonders günstig.)

Neben dem großen Protonenmaximum bei etwa 2,9 Amp. ist bei etwa 4,2 Amp. ein H_2^+-Maximum eben noch angedeutet; am Fuße des Protonenmaximums bei kleinerer Magnetfeldstärke ist ferner eine kleine Erhebung merkbar, die der Protonenkurve aufsitzt und von Ionen herrührt, die als H_2^+ beschleunigt wurden und kurz vor dem Durchlaufen des Magneten dissoziiert sind. Dieses Maximum wird üblicherweise mit H_{2-1}^+ bezeichnet[3]).

Die Identifizierung des Hauptmaximums als Protonenmaximum ist bei bekannter Ionenenergie aus der Magnetspulenstromstärke und dem bekannten Radius der Ionenbahn möglich, liefert aber im allgemeinen wegen der Remanenzerscheinungen nur mit Hilfe direkter Ausmessungen der Magnetfeldstärke einwandfreie Ergebnisse. Im vorliegenden Fall wurde daher, um sicher zu gehen, der Magnet mit Hilfe von Protonen nach der Lithiummethode geeicht, bei der im wesentlichen nur Protonen von sehr scharf definierter Energie auftreten. In Fig. 7 ist zusammen mit der Verteilungskurve aus Fig. 6 eine Verteilungskurve eingetragen, wie sie

[1]) Y. Sugiura, l. c. vgl. speziell S. 32. — [2]) Genauer e/m-Werten. — [3]) Vgl. A. J. Dempster, Phil. Mag. 3, 115, 1927.

bei der Li-Methode unter sonst gleichen Bedingungen erhalten wurde (○—○). Beide Hauptmaxima sind zwecks besseren Vergleichs ihrer Lage und Form auf gleiche Höhe gebracht. Der Vergleich zeigt zunächst, daß das große Maximum der Fig. 6 als Protonenmaximum zu deuten ist. Andererseits weisen gegenüber dem nach der Li-Methode erhaltenen Maximum Breite und Verschiebung des Maximums der Fig. 6 auf andersartige Entstehungsbedingungen der Protonen in beiden Methoden hin.

Die *direkte Messung der Protonenenergie* mit Hilfe von sogenannten Gegenspannungskurven am Faraday-Käfig erbrachte die Bestätigung dafür, daß im Gegensatz zu den „Li-Protonen", deren Energie genau der angelegten Spannung entspricht[1]), die „Pd-Protonen" im Maximum ihrer Verteilungskurve tatsächlich eine kleinere Energie haben als sie sie nach den angelegten Spannungen haben müßten, *falls sie von der Oberfläche des Pd ausgehen*. Die Energiedifferenz entspricht, wie es sein muß, in ihrer Größe der Verschiebung der Maxima in Fig. 7. Energiebestimmungen aus Gegenspannungskurven bei verschiedenen Protonen- und Elektronenbeschleunigungen ergaben ferner, daß die Differenz zwischen ihrer tatsächlichen Energie in Volt und der angelegten Ionenbeschleunigungsspannung mit letzterer ansteigt. So wurden z. B. gemessen:

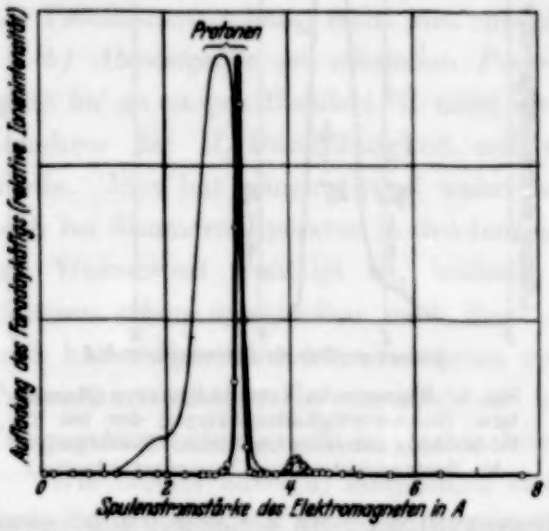


Fig. 7. Vergleich der magnetischen Verteilungskurven: nach der „Palladiummethode": —— (Fig. 6). nach der „Lithiummethode": ○—○.

Tabelle 1.

Ionenbeschleunigung	100 Volt	200 Volt
Differenz zwischen Ionenbeschleunigung und Protonenenergie	30 „	55 „
Elektronenbeschleunigung	130 „	100 „

Die bei diesen Versuchen verwendeten elektronenbeschleunigenden Spannungen sind in der letzten Zeile von Tabelle 1 mit aufgeführt, um zu

[1]) Vgl. C. Ramsauer, R. Kollath u. D. Lilienthal, Ann. d. Phys. **8**, 705, 1931.

zeigen, daß ein Zusammenhang zwischen der in Zeile 2 der Tabelle aufgeführten Differenz und der Elektronenbeschleunigung nicht besteht, jedenfalls aber keine Proportionalität, wie Sugiura angibt[1]).

IV. Zum Mechanismus der Protonenentstehung bei der Palladiummethode.

Nach dem unter III. aufgezählten Versuchsmaterial, speziell nach der Energieverteilungskurve in Fig. 6 und den Energiemessungen aus Gegenspannungskurven können wir über den Vorgang der Protonenentstehung bei der Palladiummethode folgendes aussagen:

a) Die Protonen werden in ihrer großen Mehrzahl *nicht* an der Oberfläche des Pd oder in unmittelbarer Nähe derselben gebildet. Wäre dies nämlich der Fall, so müßte ihre Energie annähernd einheitlich sein und der Größe der angelegten Ionenbeschleunigungsspannung entsprechen; tatsächlich haben die entstehenden Protonen aber eine merklich kleinere Energie (Verschiebung des Maximums in Fig. 7).

Zur Deutung dieser Erscheinung könnte man vielleicht noch an die Möglichkeit denken, daß die Protonen doch von der Pd-Oberfläche ausgehen, aber verschieden starke Geschwindigkeitsverluste beim Durchgang durch den vor dem Pd befindlichen Wasserstoff erleiden. Nun ist in früheren Messungen über die Beeinflussung langsamer Protonen durch neutrale Gasmoleküle[2]) gezeigt worden, daß langsame Protonen in H_2 zum Teil elastisch gestreut, zum Teil umgeladen werden, daß aber außer diesen beiden kein anderer Beeinflussungsvorgang, also auch kein *teilweiser* Geschwindigkeitsverlust, in merklicher Häufigkeit vorkommt. Man müßte demnach, um diese Möglichkeit der Protonenentstehung aufrecht zu erhalten, bereits kompliziertere Annahmen machen, z. B. aufeinander folgende Neutralisierung und Wiederionisierung. Gegenüber der oben entwickelten Vorstellung verliert damit die eben ausgeführte Überlegung stark an Wahrscheinlichkeit.

b) Der Entstehungsort der Protonen ist vielmehr offenbar im Raum zwischen Pd und Glühdraht zu suchen. Der durch die erwärmte Pd-Folie hindurch diffundierende Wasserstoff, der aus dem Glühdrahtraum abgepumpt

---

[1]) Sugiura war auf die Diskrepanz zwischen Ionenbeschleunigungsspannung und Protonengeschwindigkeit ebenfalls aufmerksam geworden; dies bringt er in seiner Unterscheidung zwischen „V" und „$V_{\text{eff.}}$" zum Ausdruck. Er vermutete aber, daß die Differenz zwischen V und $V_{\text{eff.}}$ der halben *Elektronen*beschleunigungsspannung gleich sei, was nach Tabelle 1 nicht der Fall sein kann. Da der Vorgang der Protonenentstehung für das Ziel seiner Arbeit belanglos war, hat er eingehendere Versuche zu dieser Frage nicht angestellt. — [2]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **17**, 755, 1933.

wird, ergibt zwischen der Pd-Oberfläche und dem Glühdraht einen Raum von abnehmendem H_2-Druck, in den die Elektronen vom Glühdraht hineinlaufen und dabei die H_2-Moleküle ionisieren und dissoziieren. Die dabei entstehenden Ionen werden in dem Beschleunigungsfeld zunächst auf den Glühdraht und dann auf die Kanalblende zu beschleunigt. Die unter bestimmten Bedingungen (vgl. Abschnitt III) besonders große Ausbeute an Protonen ist vielleicht zum Teil dadurch bedingt, daß die entstehenden H_2^+-Ionen in der Wasserstoffatmosphäre viel stärker umladen[1]) und damit häufiger durch Neutralisation aus dem Strahl ausscheiden als die Protonen.

Die Palladiummethode stellt also nicht eine in ihren Eigenschaften neue Methode zur Protonenerzeugung dar, sondern muß als eine spezielle (und für manche Zwecke günstigere) *Form der „Elektronenstoßmethode"*[2]) *bezeichnet werden*; speziell insofern, als hier die Dichte der H_2-Atmosphäre, in welche die Elektronen hineingeschossen werden, nicht räumlich konstant ist oder in der Elektronenstrahlrichtung abnimmt, sondern in der Flugrichtung der stoßenden Elektronen stark zunimmt.

Für die qualitative Richtigkeit dieses Bildes spricht auch die genauere Betrachtung der Energieverteilung in Fig. 6: Vorhanden sind sowohl Protonen, deren Energie der vollen angelegten Beschleunigungsspannung, als auch solche, deren Energie nur der Größe der Nachbeschleunigung der Ionen entspricht, die also nur mit ganz kleiner Energie in die Kanalblende eingetreten sind. Die größte Zahl der Protonen wird an einer Stelle zwischen Glühdraht und Pd entstehen, deren Lage durch das Zusammenwirken von Gasdichte, maximal vertretener Elektronengeschwindigkeit und von dem (Elektronenenergie-abhängigen) Ionisierungs- und Dissoziationsquerschnitt gegeben ist. Da der Abfall des H_2-Druckes von der gesamten Anordnung und der Saugleistung der Pumpe abhängt, wird sich dieses Optimum der Protonenentstehung in seiner Lage bei verschiedenen Versuchsanordnungen an verschiedenen Stellen befinden, so daß quantitative Überlegungen

---

[1]) Vgl. H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **58**, 52, 1929 sowie auch die direkten Messungen des Wirkungsquerschnitts von Wasserstoff gegenüber H_1^+- und H_2^+-Ionen von R. Holzer, Phys. Rev. **36**, 1204, 1930. —
[2]) Als „Elektronenstoßmethoden" seien hier solche bezeichnet, bei denen durch Stoß von Elektronen eines Elektronenstrahls in einem Gasraum Ionen gebildet und durch Hilfsfelder herausgezogen werden, also z. B. die Anordnungen von Aich (ZS. f. Phys. **9**, 372, 1922), Goldmann (Ann. d. Phys. **10**, 460, 1931) und ähnliche. Im Gegensatz dazu stehen einerseits die „Gasentladungsmethoden", bei denen die Ionen aus elektrischen Entladungen, z. B. aus einem Niedervoltbogen, durch Hilfsfelder herausgezogen werden, und andererseits Methoden, bei denen die Protonen an der Oberfläche eines Körpers gebildet werden, z. B. Glühanoden oder die „Lithiummethode".

bei der ungenauen Kenntnis der Druckverhältnisse und auch wegen unserer Unkenntnis des Dissoziationsquerschnitts augenblicklich kaum Resultate versprechen, die in ihrer Genauigkeit über das hier gegebene qualitative Bild hinausgehen.

V. Zusammenfassung.

1. Die Bedingungen für die Entstehung von Protonenstrahlen bei der Beschießung von Palladium mit Elektronen werden mit einer für diesen Zweck entwickelten Anordnung experimentell untersucht.

2. *Meßergebnisse.* a) Die Protonenintensität ist in ihrer relativen Größe gegenüber der Intensität der gleichfalls entstehenden H_3^+-Ionen stark abhängig von der Zahl und Geschwindigkeit der auf das Palladium auftreffenden Elektronen sowie von der die Protonen beschleunigenden Spannung, dagegen nicht wesentlich abhängig von dem Wasserstoffdruck auf der dem Glühdraht abgewandten Seite des Palladiums.

b) Die Protonenintensität läßt sich in ihrer absoluten Größe durch Erhöhung der Pd-Temperatur (hier bis 500° C untersucht) und durch Erhöhung der auf das Pd auftreffenden Elektronenmenge wahrscheinlich über die hier erhaltenen Protonenströme (nach Durchlaufung des Magneten und Ausblendung etwa 10^{-8} Amp.) hinaus noch merklich steigern.

c) Die Protonenenergie ist nicht einheitlich und die maximal vertretene Protonenenergie entspricht nur etwa 70 bis 75% der angelegten beschleunigenden Spannung.

3. Aus den Meßergebnissen läßt sich in bezug auf den Mechanismus der Protonenentstehung schließen, daß die „Palladiummethode" ihren Eigenschaften nach nicht zu denjenigen Methoden gehört, bei denen die entstehenden Protonen von einer festen Oberfläche ausgehen, sondern zu den sogenannten „Elektronenstoßmethoden", bei denen die Protonen durch Elektronenstoß in einer Wasserstoffatmosphäre gebildet werden.

Über die Berechnung der Dampfdrucke wässeriger Lösungen.

Von **L. Frank** in Kofu (Japan).

(Eingegangen am 30. Januar 1935.)

Dampfdrucke konzentrierter Lösungen werden berechnet mittels Dührings Regel und Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen.

Bekanntlich gibt es keine Formeln für die Dampfdrucke wässeriger Lösungen für höhere Salzkonzentrationen. Wie hier gezeigt wird, kann man diese aber recht genau berechnen, wenn man von der Dühringschen Regel (D) ausgeht. Hierin bedeuten:

$$t_1 - t_2 = k\,(\tau_1 - \tau_2) \qquad \text{(D)}$$

t_1, t_2, τ_1, τ_2 bzw. die Temperaturen der Lösung bei dem Druck p_1 und p_2 sowie des Wassers bei dem Druck p_1 und p_2 und k eine Konstante. Diese Beziehung ist schon oft — mit mehr oder weniger Erfolg — auf reine Stoffe angewandt worden. Baker und Waite[1]) konnten aber zeigen, daß (D) recht genau für wässerige Lösungen bei allen Konzentrationen gilt. Sie prüften (D) besonders eingehend an $CaCl_2$-Lösungen; jedoch scheinen sie keine theoretischen Folgerungen daraus gezogen zu haben; das soll im folgenden geschehen.

Man kann für (D) auch schreiben:

$$t_p = K + k\tau_p, \qquad (1)$$

worin K und k nicht mehr von p oder t oder τ abhängen, aber noch Funktionen der Konzentration c (g Salz auf 100 g H_2O) sind. Gelingt es, zwei zusammengehörige Paare t und τ anzugeben, ohne direkte Dampfdruckmessung, so kann man — bei konstantem c — den Dampfdruck der Lösung für alle t berechnen.

Ein erstes Wertepaar $t_g\tau_g$ erhält man aus Gefrierpunktsmessungen. Denn dann ist der Dampfdruck p der Lösung gleich dem des Eises p_0. Dieser p_0-Wert, den man aus Tafeln finden kann, entspricht also dem gesuchten τ_g des Wassers. Ein zweites Wertepaar erhält man aus Siedepunktsmessungen (für das gleiche c), denn wenn bei t_s der Druck p 760 mm ist, so ist das entsprechende $\tau_s = 100^0$.

Die folgenden Tabellen zeigen die so berechneten Werte für K, k und p; die Übereinstimmung ist gut, da die Fehler meist bei 1% liegen. Größere Abweichungen kommen vor bei den Salzen von Schwermetallen und von schwachen Säuren bei höherer Temperatur; jedoch sind solche Salze dann etwas hydrolysiert, so daß c für t_g und t_s nicht gleich ist.

[1]) E. Baker u. H. Waite, Transact. Amer. Inst. Chem. Engineers **13**, [2] 223, 1922.

Alle Werte für p_0 und p_0 entnahm ich den Scheelschen Tafeln, ebenso die p-Werte der Lösungen (hauptsächlich nach Emden, dann nach Tammann) den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel. Die p_0-Werte unterhalb 1,3 mm berechnete ich (z. B. bei 30 g NaCl) nach den Formeln von Scheel und Heuse[1]): $\log p_0 = 23{,}58 - 5 \cdot \log T - 2933/T$. Die p-Werte der Lösungen sind angeführt für 5, 10 . . ., g, und darum bestimmte ich die t_g und t_s der Lösungen für diese c-Werte graphisch aus den Daten der entsprechenden Tafeln des Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, was wohl kaum Fehler verursacht. Die in den Ergänzungsbänden gegebenen t_g und t_s sind vielleicht genauer, jedoch sind die Abweichungen so gering, daß sie für k und K wenig ausmachen.

Aus den nach (1) berechneten Werten kann man die p-Werte der Lösung mittels der nach $^1/_{10}$ Grad fortschreitenden Scheelschen p_0-Tafeln sogleich ablesen. Natürlich könnte man sie auch finden, indem man in eine empirische Formel für p_0 des Wassers — innerhalb eines passenden Temperaturintervalls, z. B.: $\log p_0 = A + B\tau + C\tau^2$ — die Werte von (1) einsetzt, also: $\log p = A + \frac{B}{k}(t-K) + \frac{C}{k^2}(t-K)^2$; hieraus kann man dann Wärmeeffekte bei konstantem c berechnen. Schließlich kann man auch k und K explizite als Funktionen der Konzentration c anschreiben, indem man $\log p = \alpha + \beta c + \gamma c^2$ setzt. Aus den bekannten p- und c-Werten — jetzt für konstante Temperatur — kann man dann α, β, γ

			c	$-t_g$	$-\tau_g$	t_s	K	k
A	Na Cl	i	10	5,75	6,5	101,67	0,82	1,0085
		ii	20	12,5	14	104	1,82	1,0218
		iii	30	21,12	23,7	106,82	3,37	1,0345
B	K Cl	i	10	4,25	4,8	101,5	0,6	1,009
		ii	30	13,3	14,85	104,18	1,89	1,0229
C	$CaCl_2$	i	10	6	7,77	101,3	1,72	0,9958
		ii	20	14	15,6	103,2	1,8	1,014
D	K Br	i	25	7	7,88	102	0,95	1,0105
		ii	35	9,73	10,9	103	1,4	1,016
		iii	45	12,4	14,9	105,4	2,9	1,025
E	$MgSO_4$	i	10	1,8	2,02	100 4	0,22	1,0018
		ii	25	4,78	5,4	101,85	0,69	1,0116
F	$CuSO_4$	i	15	1,6	1,8	100.35	0,2	1,0015
G	K J	i	15	3,05	3,41	100,88	0,38	1,005
H	$ZnSO_4$	i	15	1,76	1,97	100,42	0,23	1,0019
		ii	25	2,95	3,3	100,725	0,325	1,004
I	Li Cl	i	8	9	10,1	102,3	1,3	1,01
J	$C_{12}H_{22}O_{11}$	i	23	1,15	1,3	100,38	0,26	1,0012
		ii	37	2,18	2,4	100,68	0,23	1,0045
		iii	54	3,44	3,9	101,06	0,46	1,0014

[1]) K. Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 287, 1903; K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. (4) **29**, 723, 1909.

	t^0	$p_{beob.}$	$p_{ber.}$		t^0	$p_{beob.}$	$p_{ber.}$
A i	15	12	12	iii	65	165	153
	20	16	17		80	310	292
	40	52	52		90	457	432
	50	87	87				
	90	493	495	E i	50	90	91
ii	15	11	11		70	230	230
	20	15	15		90	519	518
	30	28	27	ii	50	88	87
	50	80	80		70	224	220
		457	456		90	507	490
iii	15	10	10				
	30	25	26	F	15	13	13
	50	73	76		30	31	31
	90	417	429		50	91	91
					90	515	519
B i	20	17	17				
	50	89	88	G	30	31	31
	70	224	222		50	90	90
	90	503	498		70	228	226
ii	15	11	11		90	511	509
	30	28	27				
	50	80	80	H i	15	13	13
	90	456	453		50	91	91
					70	229	230
C i	15	12	12		90	504	518
	30	30	29	ii	15	12	12
	60	141	139		50	90	90
	90	498	499		70	225	228
ii	15	11	11		90	507	513
	50	82	82				
	70	206	208	I	40	51	50
	90	463	469		60	139	137
					80	330	326
D i	65	177	174		90	488	482
	70	220	217				
	90	492	489	J i	90	521	518
ii	65	170	168	ii	90	516	511
	80	321	318	iii	70	227	228
	90	475	471				

berechnen. Für NaCl genügt eine Formel mit zwei Konstanten ($\alpha = 1{,}114$ und $\beta = -0{,}00332$ bei 15°), die auch Extrapolation nach höheren c-Werten bis zur Sättigung erlaubt. Eine solche Formel ergibt auch einfache Ausdrücke für die freie Energie der Lösungen und für die EMK von Konzentrationsketten.

Die vorstehenden Tabellen enthalten wohl alle Lösungen, deren t_g-, t_s- und p-Daten im Landolt-Börnstein-Roth-Scheel vollständig angegeben sind. Das Schrifttum liefert noch viel mehr, jedoch sind vor allem die t_s-Werte nicht so sicher wie die des Tabellenwerkes.

Über die Einsteinschen Gravitationsgleichungen.

Von **J. Ghosh** in Calcutta.

(Eingegangen am 21. Januar 1935.)

Verfasser versucht, die Gültigkeit der Gleichung $K_{pq} - \frac{1}{4} g_{pq} K = -8\pi T_{pq}$ für gewisse Klassen von Problemen nachzuweisen.

1. Wenn wir annehmen, daß die Metrik des radialsymmetrischen Feldes

$$ds^2 = -e^{\lambda} dr^2 - r^2 d\Theta^2 - r^2 \sin^2\Theta \, d\varphi^2 + e^{\nu} dt^2, \tag{1}$$

ist, so nehmen die Gleichungen

$$K_{pq} - \tfrac{1}{4} g_{pq} K = -8\pi T_{pq} \tag{2}$$

die Formen

$$8\pi T_1^1 = \tfrac{1}{2} e^{-\lambda} \left\{ \tfrac{1}{2} \nu'' - \tfrac{1}{4} \lambda' \nu' + \tfrac{1}{4} \nu'^2 - \frac{\lambda' + \nu'}{r} - \frac{1 - e^{\lambda}}{r^2} \right\}, \tag{3}$$

$$8\pi T_2^2 = -\tfrac{1}{2} e^{-\lambda} \left\{ \tfrac{1}{2} \nu'' - \tfrac{1}{4} \lambda' \nu' + \tfrac{1}{4} \nu'^2 - \frac{1 - e^{\lambda}}{r^2} \right\}, \tag{4}$$

$$T_3^3 = T_2^2, \tag{5}$$

$$8\pi T_4^4 = \tfrac{1}{4} e^{-\lambda} \left\{ \nu'' - \tfrac{1}{2} \lambda' \nu' + \tfrac{1}{2} \nu'^2 + \frac{2(\lambda' + \nu')}{r} - \frac{2(1 - e^{\lambda})}{r^2} \right\} \tag{6}$$

an.

2. *Leeres Feld.* In einem masse- und energiefreien Felde setzen wir

$$T_1^1 = T_2^2 = T_3^3 = T_4^4 = 0.$$

Aus (3) und (6) erhalten wir

$$\lambda' + \nu' = 0$$

oder

$$\lambda = -\nu,$$

abgesehen von einer Konstanten. Dann liefert Gleichung (10)

$$-\tfrac{1}{2} e^{\nu} \left\{ \tfrac{1}{2} \nu'' + \tfrac{1}{2} \nu'^2 - \frac{1 - e^{-\nu}}{r^2} \right\} = 0,$$

oder

$$e^{\nu} (\nu'' + \nu'^2) - \frac{2(1 - e^{\nu})}{r^2} = 0;$$

daraus folgt:

$$1 - e^{\nu} = A r^2 + \frac{B}{r},$$

wo A und B Integrationskonstanten sind. Daher gilt

$$e^{\nu} = e^{-\lambda} = 1 - A r^2 - B/r. \tag{7}$$

Wenn im Ursprung keine Singularität auftritt, müssen wir $B = 0$ setzen und erhalten die Lösung

$$e^{\nu} = e^{-\lambda} = 1 - Ar^2. \tag{8}$$

3. *Feld eines Materieteilchens.* Befindet sich im Ursprung ein Teilchen der Masse m, so können wir in (7) $B = 2m$ setzen und erhalten die der de Sitterschen Welt entsprechende Schwarzschildsche Lösung, nämlich

$$e^{\nu} = e^{-\lambda} = 1 - Ar^2 - 2m/r. \tag{9}$$

4. *Feld eines Elektrons.* Es hat sich gezeigt[1]), daß, wenn T_{pq} den elektromagnetischen Energietensor darstellt, die Lösung der Gleichungen (3) bis (6) durch

$$e^{\nu} = e^{-\lambda} = 1 - Ar^2 - \frac{2m}{r} + \frac{4\pi\varepsilon^2}{r^2} \tag{10}$$

gegeben ist; das ist die Lösung von Nordström und Jeffery für das Feld eines in der de Sitterschen Welt gelegenen Elektrons.

5. Tatsächlich bringen in jedem Felde mit $g^{pq}T_{pq} = 0$ und $T_1^1 = T_4^4$ die radialsymmetrischen Lösungen der Gleichungen

$$K_{pq} - \tfrac{1}{2} g_{pq} K = -8\pi T_{pq}$$

implizit die „kosmologische Konstante" $(3A)$ mit sich, und es ist nicht nötig, in die allgemeine Gleichung eine äußere Konstante einzuführen, wie de Sitter es getan hat. Dieser Umstand trägt stark zur (wenn auch nur formalen) Eleganz der Tensorgleichung bei; aber es ist schwierig, die gleiche Gleichungsform auf Felder im allgemeinen, die von irgendwelchen Massen oder Energien erfüllt sind, anzuwenden.

Calcutta, Presidency College, 14. Januar 1935.

---

[1]) J. Ghosh, Nature vom 29. Juli 1933; ZS. f. Phys. **85**, 511, 1933.

Nachthimmellicht und Nordlicht im langwelligen Spektralgebiet.

Von **L. Vegard** und **E. Tønsberg** in Oslo.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1935.)

Vergleichbare Spektrogramme vom Nordlicht und Nachthimmellicht wurden in Oslo und Tromsö aufgenommen. Mit der grünen Linie verglichen treten die roten Banden im Nachthimmellicht viel stärker als im Nordlicht auf und ihre Lagen sind verschieden. Der Intensitätseffekt ist für Oslo noch größer als für Tromsö. Die roten Banden des Nachthimmellichtes stimmen gut mit denjenigen Banden der ersten positiven Gruppe, welche in Stickstoffnachleuchten vorkommen, gut überein. Die Bande ($n' = 9 \to n'' = 5$) und die Sequenz ($n' - n'' = 2$) treten stark auf. Die zweite positive und erste negative Gruppe scheinen im typischen Nachthimmellicht nicht vorhanden zu sein. Dieser Befund stimmt mit der Vegardschen Deutung der beiden Lichterscheinungen. — Die rote Linie O I 6300 tritt im Nachthimmellicht gerade wie im Nordlicht mit variierender Intensität auf. Die von Sommer und Cabannes gefundene große Linienzahl im langwelligen Nachthimmelspektrum haben wir unter Verwendung ebenso großer Trennungsvermögen nicht finden können.

1. Zweck der Untersuchung.

In einer früheren Abhandlung über die spektrale Intensitätsverteilung im Nachthimmellicht und Nordlicht haben wir über die Ergebnisse einiger in dem Tromsö-Observatorium aufgenommenen vergleichbaren Spektren von Nachthimmellicht und Nordlicht berichtet. Von den Ergebnissen werden wir kurz die Folgenden hervorheben:

Die roten Banden bei etwa 6590, 6300 und 5865 treten sowohl im Nordlicht als im Nachthimmellicht stark auf, aber mit der grünen Nordlichtlinie (5577) verglichen sind diese roten Banden im Nachthimmellicht zwei- bis dreimal stärker als im Nordlicht. Die Banden bei etwa 5990, welche im Nordlicht stark auftreten, sind im Nachthimmellicht nicht nachweisbar. Abgesehen von dem wahrscheinlichen Vorhandensein des O I-Tripletts ($^3P_{012} - {}^1D_2$) mit seiner stärksten Komponente bei 6300 wird der langwellige Teil des Nordlichtspektrums im Rot und Infrarot durch Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe beherrscht[1]). Auch im Gebiete des O I-Tripletts treten gleichzeitig Banden der ersten positiven Gruppe auf.

Die roten Banden im Nachthimmellicht stimmen mit denjenigen der ersten positiven Gruppe, welche im Nachleuchten des angeregten gasförmigen Stickstoffs auftreten, recht gut überein, und die negativen Stick-

[1]) Vgl. L. Vegard, Geophys. Publ. **10**, 34, 1933, Nr. 4.

stoffbanden treten im wahren Nachthimmellicht nicht oder wenigstens äußerst schwach auf. Dies stimmt mit der Auffassung Vegards[1]), daß das Nachthimmellicht als Nachwirkung der auf der Tagesseite der Erde auftretenden Erdkoronabildung und der damit zusammenhängenden Anregung und Ionisierung der äußersten Atmosphärenschichten anzusehen ist.

Das Nordlicht dagegen entsteht durch die Anregung des Stickstoffs durch elektrische Strahlen, wahrscheinlich Elektronenstrahlen.

Das Auftreten der grünen Linie 5577 im Nachthimmellicht erklärt sich durch die Anregung von Sauerstoff mittels des aktivierten Stickstoffs.

Sämtliche Spektren des Nachthimmellichtes, welche in der erwähnten Arbeit behandelt wurden, waren in dem Nordlichtobservatorium in Tromsö aufgenommen. Es wurde besonders Gewicht darauf gelegt, daß die Nachthimmelspektren nur am nordlichtfreien Himmel exponiert wurden. Jedoch ist die Möglichkeit vorhanden, daß das Leuchten des Nachthimmels in der Nähe der Nordlichtzone andere Eigenschaften als in niedrigeren Breiten besitze.

Es wäre möglich, daß in den polaren Gegenden das Leuchten des Nachthimmels — selbst wenn kein Nordlicht zu sehen ist — von einer Art diffusem Nordlicht beherrscht wird. Im letzten Falle würden jedoch unsere Beobachtungen zeigen, daß diese Art von diffusem Nordlicht eine spektrale Zusammensetzung zeigt, welche sich von derjenigen des gewöhnlichen Nordlichts recht fundamental unterscheidet. Wie in unserer früheren Abhandlung betont, bietet sich nun die wichtige Frage, ob das in der Nähe der Nordlichtzone beobachtete Nachthimmellicht mit demjenigen in niedrigen Breiten wesentlich identisch ist, oder ob das Leuchten des Nachthimmels sich mit der Entfernung von der Nordlichtzone ändert. Wir erwähnten auch unsere Absicht, Spektren des Nachthimmellichtes für verschiedene Breiten aufzunehmen, und miteinander und mit denjenigen des Nordlichts zu vergleichen. Im Jahre 1934 haben wir Spektralaufnahmen nach diesen Richtlinien gemacht, und wir werden im folgenden über unsere Ergebnisse berichten.

2. Arbeitsplan und Beobachtungsmaterial.

Bei diesen Untersuchungen haben wir die von Vegard früher beschriebenen gleich großen und ähnlich gebauten lichtstarken Glasspektrographen — die wir mit (a) und (α) bezeichnen werden — verwendet. Um das Beobachtungsmaterial möglichst vergleichbar zu machen, hatten die beiden Spektrographen ungefähr dieselbe Spaltbreite, welche die ganze Zeit

[1]) Vgl. L. Vegard, Geophys. Publ. **10**, 34, 1933, Nr. 4.

unverändert gehalten wurde, und sämtliche Spektren sind auf Ilford Panchromatischen Platten aufgenommen. Außerdem haben wir immer versucht, Spektren von Nordlicht und Nachthimmellicht auf dieselbe Platte zu bekommen.

In dem Tromsö-Observatorium wurden während der Monate Februar und März 1934 eine Reihe von Platten aufgenommen. Zwei von diesen, welche Spektren von Nordlicht und Nachthimmellicht (von Tromsö) enthalten, sind in der Fig. 1 A und B wiedergegeben.

Platte A, Spektrograph (a). Die Spektren Nr. 2 und 3 auf Platte A entsprechen dem Nachthimmellicht möglichst frei von Nordlicht, und Nr. 1 und 4 Nordlicht mit Nachthimmellicht vermischt. (Man sieht auch die Wirkung des Mondlichtes.)

Platte B, Spektrograph (a). Die Spektren Nr. 5, 6, 7 und 9 stammen vom Nordlicht (Bogen und Flächen). Nr. 8 und 10 sind Spektren vom Nachthimmellicht, sie sind schwach, zeigen aber die grüne Linie und drei rote Banden mit meßbarer Stärke.

Platte C, Spektrograph (α). Das Spektrum Nr. 14 der Fig. 1 wurde in Oslo bei klarem, nordlichtfreiem Himmel am 29. Oktober bis 2. November aufgenommen, effektive Expositionszeit $15^1/_2$ Stunden. Ohne die Platte aus der Kassette zu nehmen, wurde der Spektrograph nach dem Nordlichtobservatorium in Tromsö geschickt, und hier wurden die drei Nordlichtspektren Nr. 13, 12, 11 nacheinander aufgenommen. Spektrum Nr. 13 wurde am 7. November 5 h 40 m exponiert. Nr. 12 und 11 wurden am 8. November mit Expositionszeiten von 3 h 40 m bzw. 1 h 20 m aufgenommen. Ein Blick auf die Spektren zeigt sofort, daß das Nachthimmellichtspektrum von Oslo mit den früher veröffentlichten Nachthimmelspektren von Tromsö wesentlich übereinstimmt. Ein Vergleich mit den auf derselben Platte aufgenommenen Nordlichtspektren zeigt, daß die roten Banden im Verhältnis zu der grünen Linie im Nachthimmellicht viel stärker als im Nordlicht auftreten. Man sieht auch, daß trotz der erheblichen Stärke der roten Banden im Nachthimmelspektrum keine Spur der Banden der negativen und der zweiten positiven Stickstoffgruppe vorhanden ist. In den Nordlichtspektren sind bei etwa derselben Stärke der roten Banden die negativen Banden sehr stark. Genauere Einzelheiten werden später mitgeteilt.

Platte D. Spektrograph (a). Spektrum Nr. 15 ist am 4. Oktober vom Nachthimmellicht und etwas Nordlicht (Expositionszeit $7^1/_2$ Stunden) aufgenommen. Später am selben Abend wurde 1 Stunde auf typisches Nordlicht anvisiert. Das Resultat war das Spektrum Nr. 16, wo nur die grüne Nordlichtlinie stark auftritt. Nach diesen Expositionen wurde der

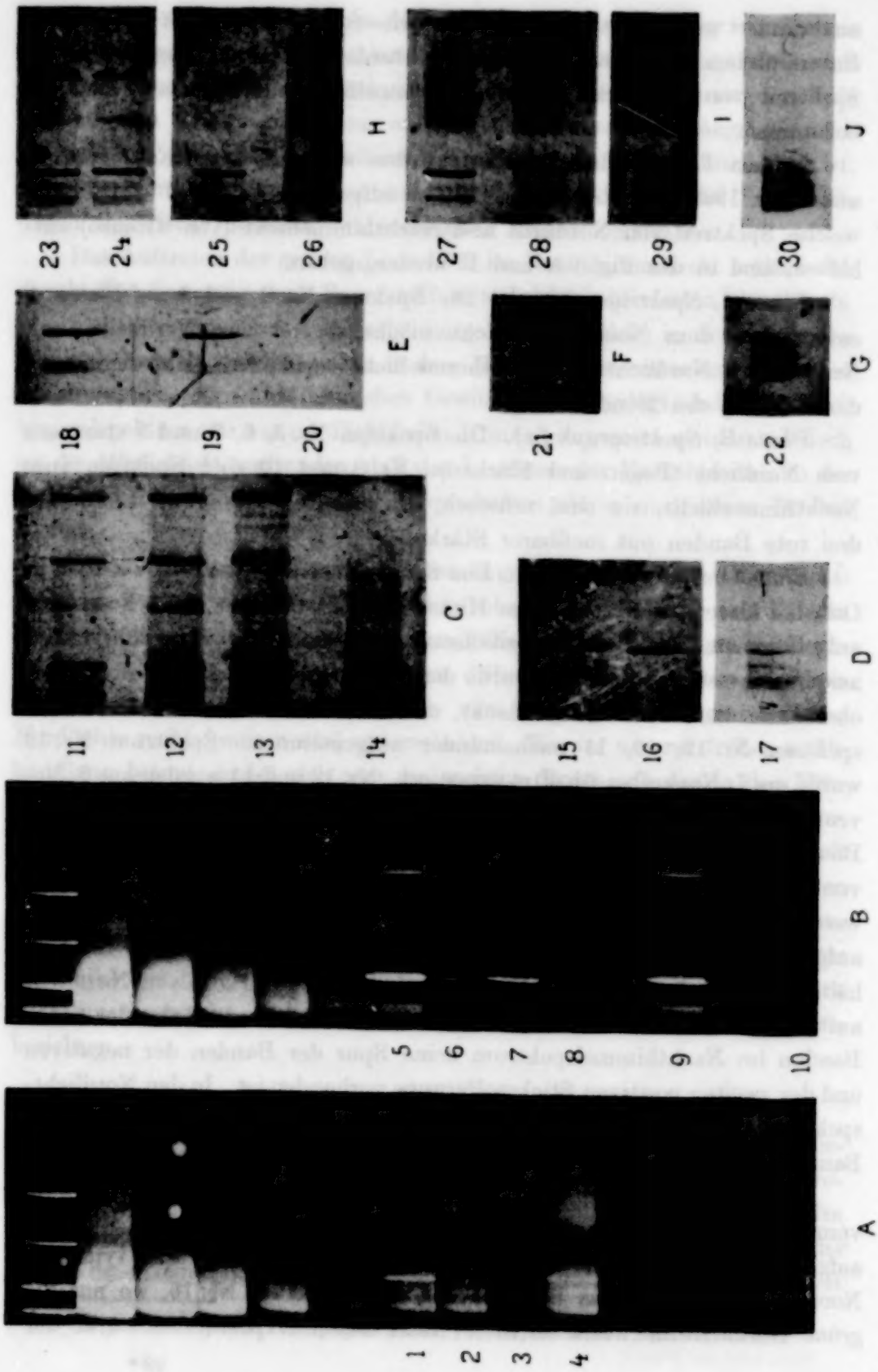

A
1
2
3
4
B
5
6
7
8
9
10
C
11
12
13
14
D
15
16
17
E
18
19
20
F
21
G
22
H
23
24
25
26
I
27
28
29
J
30

Fig. 1.

Erklärung zur Tafel.

Ilford Pan Chrom. Platten. Sensibilisiert mit NH_3. Effektive Spaltbreite etwa 0,1 mm.

Platte	Nr.	Ort	Datum 1934	Effektive Expositionszeit	Lichtart	Durchschnittliche Anvisierhöhe
A	1	Tromsö	20. Februar	1 h 50 m	NL + NaH	12° N
A	2	„	20. „	2 h 50 m	NaH	12° N
A	3	„	22. „	2 h	NaH	48
A	4	„	22. bis 23. Februar	4 h 20 m	NaH + NL	48
B	5	„	13. März	25 m	NL	Bogen in W
B	6	„	13. „	50 m	NL	Bogen u. Flächen
B	7	„	13. „	1 h 30 m	NL	Bogen u. Flächen
B	8	„	14. „	3 h 15 m	NaH	45° S
B	9	„	14. „	4 h	NL	45°
B	10	„	15. „	3 h 40 m	NaH	45° S
C	11	„	8. Nov.	1 h 20 m	NL	15—25° Bogen
C	12	„	8. „	3 h 40 m	NL	15—25° Bogen
C	13	„	7. „	5 h 40 m	NL	15—25° Bogen
C	14	Oslo	29. Okt. bis 2. Nov.	15 h 30 m	NaH	30—40°
D	15	Tromsö	4. Okt.	7 h 30 m	NL + NaH	20° S
D	16	„	4. „	1 h	NL	13° Bogen in N
D	17	Oslo	12. bis 13. Okt.	11 h 30 m	NaH	30—40°
E	18	„	15. Okt.	2 h	NL	Tief N
E	19	„	15. „	1 h 30 m	NL	Tief N
E	20	„	16. bis 17. Okt.	9 h 45 m	NaH	30°
F	21	„	29. Okt. bis 2. Nov.	15 h 30 m	NaH	45°
G	22	„	26. Nov. bis 1. Dez.	15 h	NaH	45°
H	23	Tromsö	15. Dez.	45 m	NL	Bis zu 30°
H	24	„	15. „	35 m	NL	Bis zu 30°
H	25	„	13. „	2 h 20 m	NL	
H	26	„	13. „	3 h 45 m	NaH	
			1935			
I	27	„	15. Jan.	55 m	NL-Bogen	15°
I	28	„	15. „	40 m	NL-Bogen	15°
I	29	„	5. bis 6. Jan.	7 h	NaH + (NL?)	10°, gegen SE

Spektrograph mit der Platte nach Oslo geschickt. Hier wurde auf derselben Platte ein Spektrum des Nachthimmellichts (Nr. 17) vom 12. bis 13. Oktober mit einer Expositionszeit von $11^1/_2$ Stunden aufgenommen. Dies war in der Tat unsere erste Platte, auf welcher ein Spektrum des Nachthimmellichts von Oslo und ein Nordlichtspektrum zugleich aufgenommen waren. Obwohl die Nordlichtspektren hier recht schwach sind, sieht man jedoch auch hier den erwähnten Unterschied des Nordlichts und des Nachthimmellichts, und erkennt, daß das Nachthimmellicht in Oslo und in Tromsö Spektren von ungefähr demselben Typus gibt.

Platte E. Die beiden Spektren 18 und 19 wurden in Oslo am 15. Oktober von einem tief im Norden auftretenden Nordlicht aufgenommen. Die Expositionszeiten waren 2 bzw. $1^1/_2$ Stunden. Die grüne Nordlichtlinie tritt auf beiden Spektrogrammen recht stark auf, aber nur Nr. 18 gibt die stärksten roten Banden mit meßbarer Stärke.

Die folgenden zwei Nächte wurden auf derselben Platte im ganzen $9^3/_4$ Stunden auf Nachthimmellicht exponiert (Spektrum Nr. 20). Auf der Originalplatte sieht man die grüne Linie und die beiden stärksten, roten Banden mit ungefähr derselben Schwärzung.

Platten F und G. Mit dem Spektrographen (a) wurden unter sonst möglichst gleichen Versuchsbedingungen zwei Nachthimmelspektren Nr. 21 und 22 in Oslo aufgenommen. Nr. 21 wurde vom 29. Oktober bis 2. November im ganzen $15^1/_2$ Stunden exponiert. Nr. 22 wurde vom 26. Dezember bis 1. Dezember während 15 Stunden aufgenommen. Die Platten H und I enthalten einige in Tromsö mit dem Spektrographen (α) aufgenommene Spektren vom Nordlicht und Nachthimmellicht. Nr. 23, 24, 25, 27 und 28 sind Nordlichtspektren. Nr. 26 und 29 sind Spektren des Nachthimmellichts in Tromsö. Genauere Daten für die einzelnen Aufnahmen sind in der Erklärung zur Tafel gegeben. Außer den Spektren vom Nordlicht und Nachthimmellicht enthält jede Platte eine Schwärzungsskale, welche von einer Glühlampe mit bekannter spektraler Intensitätsverteilung aufgenommen ist. In dieser Weise wird es möglich, die relative Empfindlichkeit der Platte und die relativen Intensitäten von Banden und Linien verschiedener Wellenlängen zu bestimmen.

3. Über die Lage der Linien und Banden im Nachthimmellicht und Nordlicht.

Wie in unseren früheren Abhandlungen angegeben, zeigt der rote Teil des Nachthimmelspektrums erhebliche Unterschiede gegenüber demjenigen des Nordlichtspektrums, und die Unterschiede beziehen sich nicht nur auf die Intensitätsverteilung, sondern auch auf die Lage der auftretenden Bandenmaxima. Die wichtigsten Maxima, welche im roten Teil des Spektrums für Nordlicht und Nachthimmellicht auftreten, sind in Tabelle 1 gegeben.

Das im Nachthimmellicht bei $\lambda = 5885$ auftretende scharfe Maximum fällt annähernd, aber nicht genau, mit dem Nordlichtmaximum $\lambda = 5871$ zusammen. Die Nordlichtbande bei $\lambda = 5990$ macht sich im Nachthimmellicht gar nicht bemerkbar. In dem Gebiete 6300 bis 6600 treten im Nordlicht bei der benutzten kleinen Dispersion gewöhnlich zwei gut definierte Maxima auf. Daß eine bei etwa 6300 ist wohl größtenteils der O I-Linie ($^3P_2 — {}^1D_2$)

Tabelle 1. Nachthimmel.

Platte Nr.	*b*	*c*	*d*	*e'*	*e*
A 2 T.	5872			6350	
A 3 T.	5883		6320		
B 8 T.	5871		6297		
B 10 T.	5881		6293		6501
C 14 O.	5889			6376	
D 17 O.	5891		6312		(6500)
F 21 O.	5897			6399	
G 22 O.	(5924)			6371	
H 26 T.	5879		(6333)		
I 29 T.	5899		6309		6509
Mittel	5885		6306	6374	6505
Nordlicht-Mittel	5871	5990	6300		6586

T. bedeutet Aufnahme von Tromsö, O. bedeutet Aufnahme von Oslo.

zuzuschreiben, während das Maximum bei 6585 der ersten positiven Stickstoffgruppe angehört. Die Stärke des Maximums bei 6300 im Nordlichtspektrum gegenüber den Banden (*b*), (*c*) und (*e*) der ersten positiven Gruppe ist nach Vegard großen Schwankungen unterworfen. Auch die hier gegebenen Nordlichtspektren zeigen sehr bedeutende Änderungen. In einigen Fällen ist das Maximum 6300 vorherrschend. So sieht man, daß bei den Spektren Nr. 23, 24 und 25 die Linie 6300 stark auftritt, während die Banden der ersten positiven Gruppe kaum zu beobachten sind.

Es kommen auch Fälle vor, wo der rote Teil des Spektrums von der ersten positiven Gruppe beherrscht wird. Nach Vegard sind die roten Nordlichter vom Typus A durch die Verstärkung der roten Linie bei 6300 verursacht, während die roten Nordlichter des Typus B (Rotfärbung der unteren Bande) durch die Verstärkung der Banden der ersten positiven Gruppe besonders der breiten Banden bei etwa 6585 hervorgerufen sind. Im Nachthimmellicht haben die Banden im Gebiete 6300 bis 6600 einen von demjenigen im Nordlicht recht verschiedenen Charakter. Während im Nordlicht in der Regel zwei recht wohl getrennte Maxima zu beobachten sind, sieht man im Nachthimmellicht gewöhnlich nur ein Maximum. Die ganze Bande ist jedoch gewöhnlich recht breit und dehnt sich zwischen 6300 und 6600 aus. Wie aus der Tabelle 1 und der Figur hervorgeht, kann man in einigen Fällen ein Maximum in der Nähe von 6300 und ein zweites bei etwa 6505 beobachten. Im allgemeinen beobachtet man aber in Oslo nur ein einziges Maximum, das zwischen 6350 und 6400 liegt. Das Auftreten des Maximums bei etwa 6300 deutet darauf hin, daß gerade wie im Nordlicht die O I-Linie ($^3P_2 - {}^1D_2$) auch im Nachthimmellicht in gewissen

Fällen mit ungewöhnlicher relativer Stärke auftritt. Das scheint bei dem Spektrum Nr. 17 von Oslo und den meisten von Tromsö der Fall zu sein.

In der Regel ist aber diese Linie im Nachthimmellicht zu schwach, um sich — den starken Stickstoffbanden gegenüber — bemerkbar zu machen. Der typische Unterschied zwischen der Lage der roten Banden im Nordlicht und im Nachthimmellicht ist in Fig. 2 dargestellt. Abgesehen von dem O I-Triplett ist sowohl im Nordlicht als auch im Nachthimmellicht

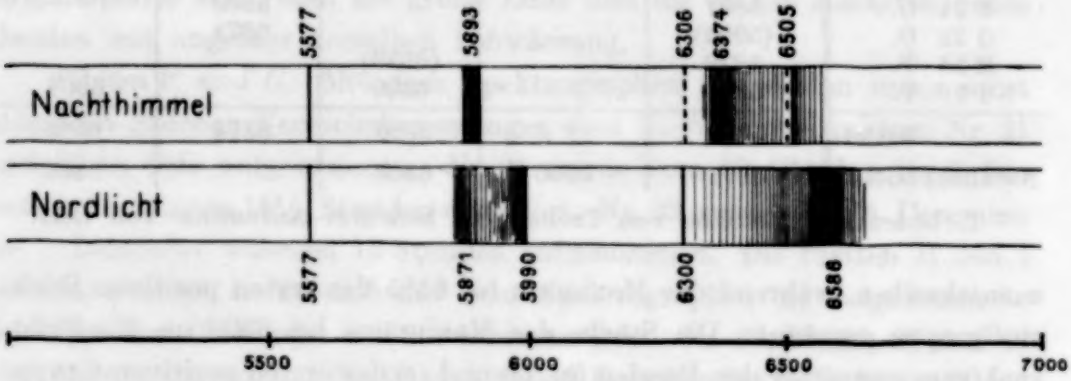


Fig. 2.

der rote Teil des Spektrums von Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe beherrscht. Die erwähnten Unterschiede bedeuten, daß die Banden dieser Gruppe in den beiden Lichterscheinungen mit verschiedener Intensitätsverteilung auftreten. Wie in früheren Arbeiten angegeben (1) (2) (3)[1]), ist der Unterschied in der Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Anregungsbedingungen zurückzuführen. Im Nordlicht entstehen die Stickstoffbanden durch elektrische Strahlen. Das Leuchten des Nachthimmels dagegen ist — wie früher erwähnt — mit dem bekannten Nachleuchten des gasförmigen Stickstoffs nahe verwandt. Die physikalischen Bedingungen für die Bildung dieses Nachleuchtens in den höchsten Atmosphärenschichten sind in Arbeiten des einen von uns klargelegt.

4. Die spektrale Intensitätsverteilung im Nordlicht und Nachthimmellicht.

Die relative Intensitätsverteilung wurde mit Hilfe eines Mollschen Mikrophotometers ausgemessen. Das Meßverfahren bei der Bestimmung von relativen Intensitäten von Linien oder Banden ist in frühreren Arbeiten beschrieben (1) (2). Die Photometerkurven der Nachthimmelspektren und einiger Nordlichtspektren sind in Fig. 3 und 4 zusammengestellt. Die Numerierung entspricht derjenigen der Tafel. Man sieht sofort, daß das

[1]) Die in Klammern stehenden Hinweise beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Abhandlung.

Tabelle 2. Relative Intensitäten für Extinktion korrigiert.

Nordlicht.

Spektrallinie		*a*	*b*	*c*	*d*	*e'*	*e*
Wellenlänge		5577	5870	5990	6300	6374	6586
	Tafel Nr.						
Tromsö	5	100	8	9	18		34
	6	100	s	s	22		
	7	100	18	s	38		51
	11	100	5	5	16		18
	12	100	7	7	16		19
	13	100	6	6	16		17
Oslo	18	100	7	7	19		35
	19	100	s	s	10		26
Tromsö	23	100		11	22		30
	24	100	9	9	14		27
	25	100			35		39
	27	100	5	5	19		
	28	100			24		
Mitttel		100	8	7	20		30

Nachthimmel.

Spektrallinie		*a*	*b*	*c*	*d*	*e'*	*e*
Wellenlänge		5577	5885		6306	6374	6505
	Tafel Nr.						
Tromsö	2	100	(130)			(325)	
	3	100	75			122	
	8	100	69		119		70
	10	100	38		79		35
Oslo	14	100	98			127	
	17	100	79			100	
	21	100	107			120	
	22	100	142			160	
Tromsö	26	100	97			125	
	29	100	80			73	
Mittel Tromsö		100	72		99	107	53
Mittel Oslo		100	106			127	

s bedeutet schwach.

Nachthimmellicht in Oslo und Tromsö wesentlich dieselbe typische Intensitätsverteilung zeigt. Die Ergebnisse der Intensitätsmessungen sind in Tabelle 2 gegeben. Die Intensität der Nordlichtlinie ist willkürlich gleich 100 gesetzt. Unten in der Tabelle ist die Intensitätsverteilung des Nachthimmellichtes im Durchschnitt für Tromsö und Oslo angegeben. Wir sehen, daß die roten Banden, mit der grünen Linie verglichen, in Oslo noch stärker als in Tromsö auftreten. Der typische Unterschied in der Intensitätsverteilung von Nachthimmellicht und Nordlicht, welchen wir in unserer

ersten Abhandlung angegeben haben, ist für Oslo noch mehr ausgeprägt als für Tromsö. Dies ist wohl dadurch zu erklären, daß die Spektren von

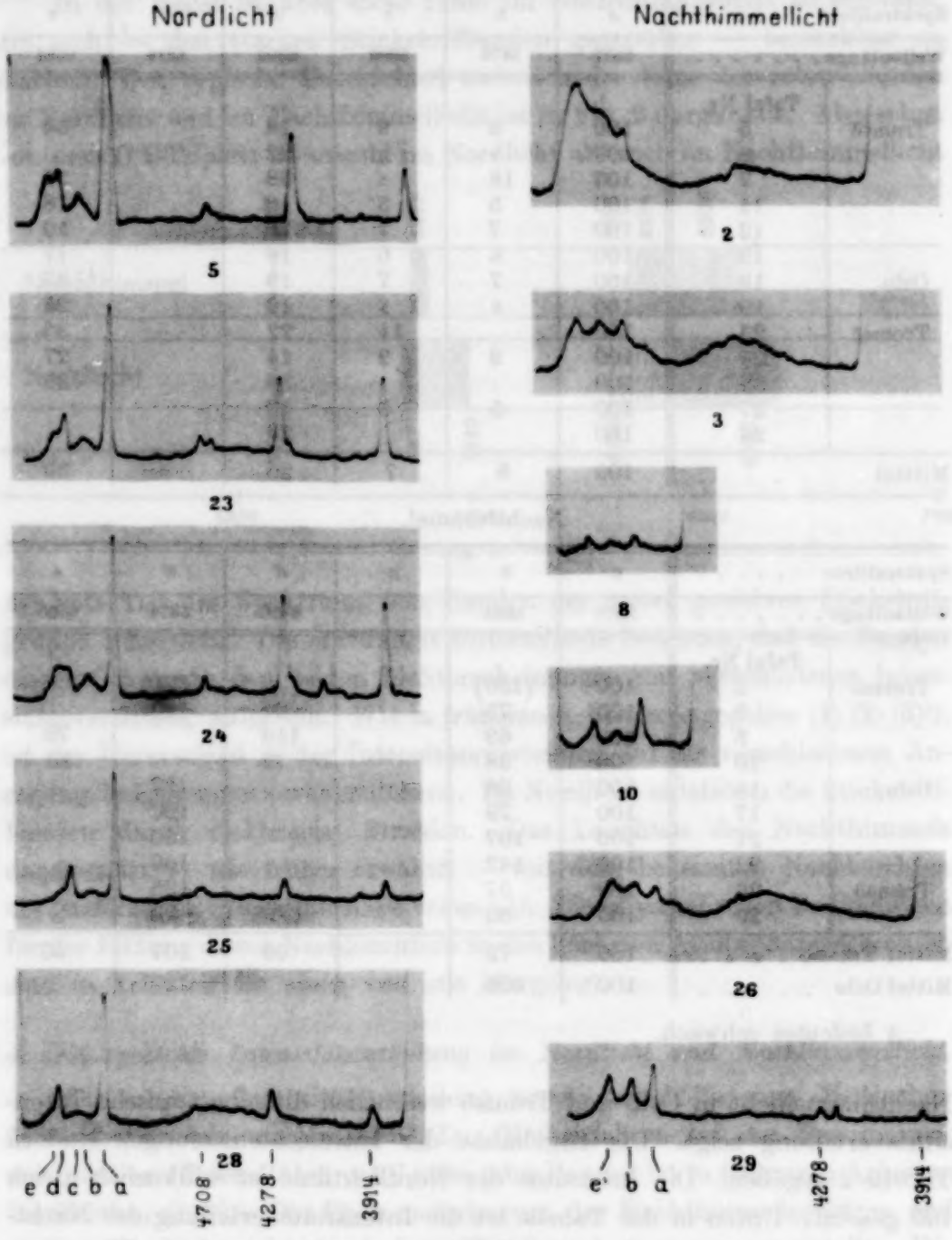


Fig. 3.

Oslo dem reinen Nachthimmellicht entsprechen, während die Spektren von Tromsö gewöhnlich mit geringen Mengen von Nordlicht vermischt sind, wodurch die relative Intensität der grünen Linie vergrößert wird.

Diese Auffassung stimmt auch mit der Tatsache überein, daß stark exponierte Nachthimmelspektren von Tromsö Spuren der negativen Stickstoffbanden, die wohl dem Nordlicht angehören, aufweisen (vgl. z. B. die

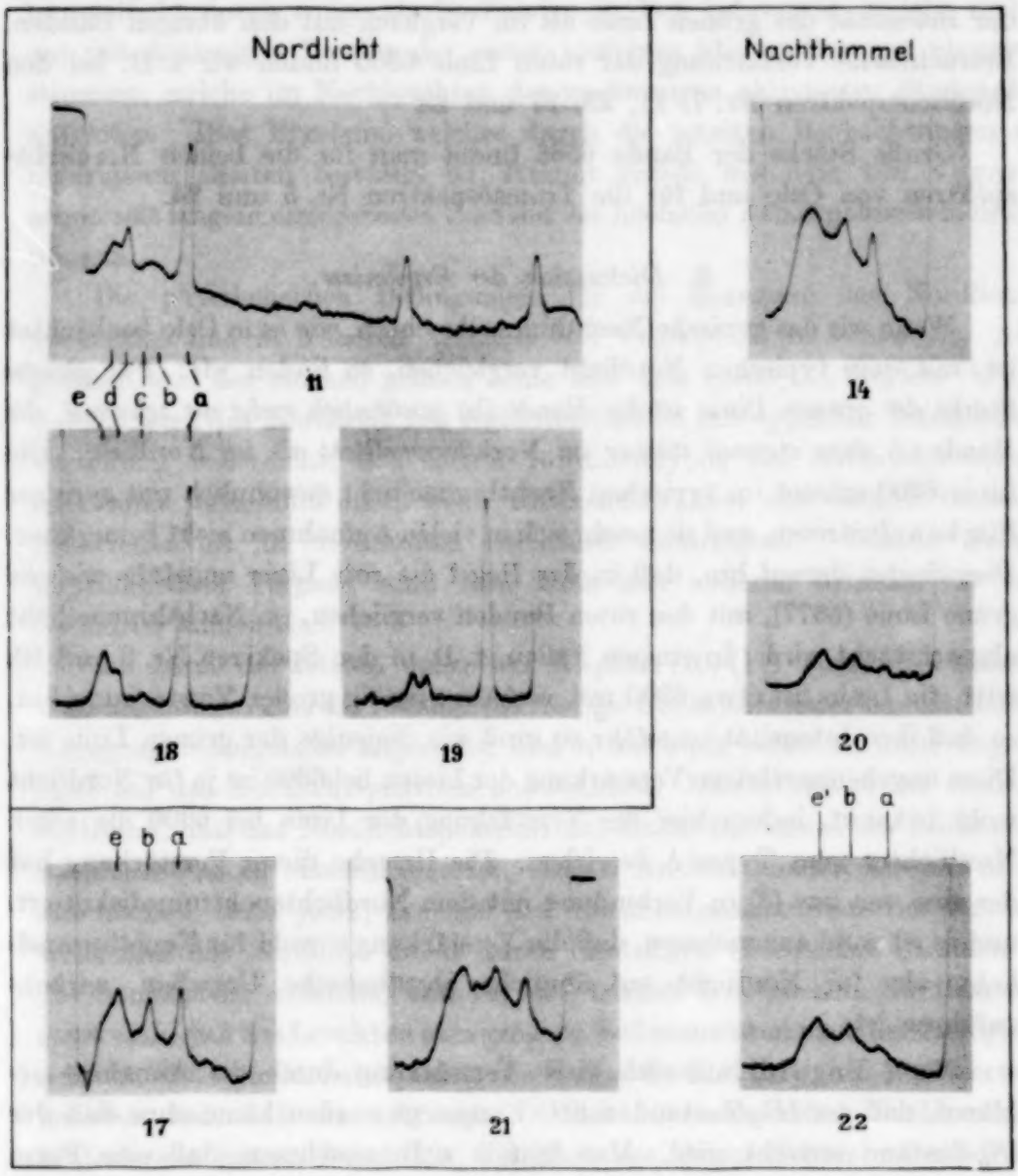


Fig. 4.

Spektren Nr. 1, 4 und 29). Wegen der großen Stärke der grünen Linie im Nordlicht werden schon Spuren von Nordlicht eine merklich relative Verstärkung dieser Linie im Nachthimmelspektrum hervorrufen können. Es ist vielmehr erstaunlich, daß man in Tromsö so reine Nachthimmel-

spektren, wie die hier angegebenen, bekommen kann. Vergleichen wir die Intensitätsverteilung der verschiedenen Nordlichtspektren, so finden wir dieselben Intensitätsvariationen, die in früheren Arbeiten angegeben sind. Die Intensität der roten Linie 6300 ändert sich sowohl im Verhältnis zu der Intensität der grünen Linie als im Vergleich mit den übrigen Banden. Beträchtliche Verstärkung der roten Linie 6300 finden wir z. B. bei den Nordlichtspektren Nr. 7, 11, 25, 27 und 28.

Große Stärke der Bande 6586 findet man für die beiden Nordlichtspektren von Oslo und für die Tromsöspektren Nr. 5 und 24.

5. *Diskussion der Ergebnisse.*

Wenn wir das typische Nachthimmelleuchten, wie es in Oslo beobachtet ist, mit dem typischen Nordlicht vergleichen, so finden wir: *Für gleiche Stärke der grünen Linie ist die Bande* (b) *gewöhnlich mehr als zehnmal, die Bande* (e) *etwa viermal stärker im Nachthimmellicht als im Nordlicht.* Die Linie 6300 scheint im typischen Nachthimmellicht gewöhnlich mit geringer Stärke aufzutreten, und sie macht sich in vielen Aufnahmen nicht bemerkbar. Dies deutet darauf hin, daß in der Regel die rote Linie ungefähr wie die grüne Linie (5577), mit den roten Banden verglichen, im Nachthimmellicht abgeschwächt wird. In einigen Fällen, z. B. in den Spektren Nr. 8 und 10, tritt die Linie bei etwa 6300 mit verhältnismäßig großer Verstärkung auf, so daß ihre Intensität ungefähr so groß wie diejenige der grünen Linie ist. Diese ungeheure relative Verstärkung der Linien bei 6300 ist ja für Nordlicht wohl bekannt, indem hier die Verstärkung der Linie bei 6300 die roten Nordlichter vom Typus A bewirken. Die Ursache dieser Verstärkung hat der eine von uns (3) in Verbindung mit dem Nordlichtspektrum diskutiert, und es ist wohl anzunehmen, daß die Verstärkung sowohl für Nachthimmellicht als für Nordlicht auf ähnliche physikalische Ursachen zurückzuführen ist.

Nach Vegard läßt sich diese Verstärkung durch die Annahme erklären, daß der $^1D_2$-Zustand von O I angeregt werden kann, ohne daß der $^1S_0$-Zustand erreicht wird. Man könnte z. B. annehmen, daß eine Form von aktiviertem Stickstoff über eine Energie verfügt, welche für die Anregung des $^1D_2$-Zustands, aber nicht des $^1S_0$-Zustands ausreicht. Der aktivierte Stickstoff konnte entweder auf gewöhnlichen molekularen Stickstoff oder auf Ozon wirken.

In früheren Arbeiten ist angenommen [vgl. Abh. (1) und (3)], daß die grüne Linie ($^1S_0$-Zustand) durch die Einwirkung des aktiven Stickstoffs

auf normale O_2-Moleküle angeregt wird, während die Verstärkung der roten Linie darauf beruht, daß eine Form von aktiviertem Stickstoff durch Einwirkung auf O_3 eines der O-Atome in den $^1D_2$-Zustand überführt. Wie wir in der früheren Abhandlung hervorgehoben haben, wird das Nachthimmellicht durch einige starke Banden in Rot beherrscht, welche recht gut mit denjenigen Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe übereinstimmen, welche im Nachleuchten des gasförmigen aktivierten Stickstoffs auftreten. Dies Ergebnis, welches durch die jetzigen Beobachtungen in niedrigeren Breiten bestätigt ist, stimmt gerade mit dem von Vegard schon seit langem angegebenen Zustand der höchsten Atmosphärenschichten überein.

Die physikalischen Bedingungen für die Anregung des Nordlichtspektrums sind in früheren Arbeiten von Vegard (2) (3) behandelt. Abgesehen von der starken grünen Linie und dem roten O I-Triplett ($^3P_{012} - {}^1D_2$) wird das Nordlicht von Stickstoffbanden mit typischer Intensitätsverteilung beherrscht, und diesen Nordlichttypus des Stickstoffbandenspektrums bekommt man, wenn Kathodenstrahlen von einigen tausend Elektronenvolt in verdünnten Stickstoff eindringen. Gerade diesen physikalischen Vorgang muß man auch aus anderen Gründen für das Nordlicht annehmen.

Im Laufe der letzten Jahre hat Kaplan (10) (11) einige interessante Untersuchungen über die Bandenspektren des Stickstoffs unter verschiedenen Anregungsbedingungen angestellt, und er hat auch versucht, seine Ergebnisse auf das Nordlichtspektrum anzuwenden. Hierbei hat er die Ansicht vertreten, daß das Nordlichtspektrum mit einem Spektrum des Stickstoffnachleuchtens zu identifizieren ist. Dieser Ansicht können wir uns nicht anschließen, denn jeder, der mit den Nordlichtphänomenen vertraut ist, weiß, daß das Nordlicht direkt durch Eindringen elektrischer Strahlen in die Atmosphäre entsteht, und bei den lebhaft beweglichen Nordlichtern sieht man, daß das Leuchten zum größten Teil momentan nach der Anregung erlischt. Dies hindert aber nicht, wie Vegard schon im Jahre 1923 hervorgehoben hat, daß ein kräftiges Nordlicht ein schwaches Nachleuchten hinterlassen kann. Durch die Tätigkeit des Sonnenlichtes während des Tages, und auch durch den Anregungsprozeß des Nordlichtes wird aktiver Stickstoff gebildet, und dieser wird natürlich für den ganzen Verlauf des Leuchtvorganges eine Rolle spielen (1) (2) (3). So nimmt Vegard (3) an, daß die grünen und roten Sauerstofflinien ($^1D_2 - {}^1S_0$) und ($^3P_{012} - {}^1D_2$) indirekt durch die Einwirkung von aktiviertem Stickstoff auf molekularen Sauerstoff (O_2 und O_3) entstehen. Dies sollte sowohl für das Nordlicht

als für das Nachthimmellicht gelten (vgl. Abh. 1). Dieser Auffassung hat sich auch Cabannes in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über das Nachthimmellicht angeschlossen.

Wie in unseren früheren Arbeiten betont (1), erklärt die hier gegebene Auffassung des Anregungsprozesses von Nordlicht und Nachthimmellicht auch den großen Unterschied zwischen den Spektren dieser beiden Lichterscheinungen.

Die primäre Anregung des Nachthimmellichtes findet nach Vegard wesentlich am Tage statt. Der aktivierte Zustand regeneriert sich die Nacht hindurch, und diese Regenerierung macht sich u. a. als Leuchten des Nachthimmels bemerkbar. Kürzlich hat sich auch Kaplan (11) dieser Auffassung der Bildung des Nachthimmellichtes durch aktivierten Stickstoff angeschlossen. Es ist aber nicht leicht verständlich, wie er diese Ansicht mit derjenigen vereinigt, daß auch das Nordlicht wesentlich durch aktivierten Stickstoff entsteht. Denn das Spektrum der beiden Leuchterscheinungen ist ja sehr verschieden. Es scheint kein Grund für die Annahme vorzuliegen, daß die Banden der ersten negativen und zweiten positiven Gruppe im Nordlicht durch Anregung von aktiviertem Stickstoff entstehen, und wie wir in dieser und der früheren Abhandlung gezeigt haben, treten die Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe in den beiden Lichterscheinungen in verschiedener Auswahl oder sagen wir Intensitätsverteilung auf. Da die beiden Lichterscheinungen sich wohl in demselben Höheintervall abspielen, ist der Unterschied in einem verschiedenen Anregungsvorgang begründet. Hiermit stimmt auch die Vegardsche Auffassung.

6. Über die Möglichkeit, eine Feinstruktur im langwelligen Teil des Spektrums des Nachthimmellichtes zu entdecken.

In dem Gebiete zwischen 5500 und 7000 ist das Nachthimmellicht, wie erwähnt, durch die Nordlichtlinie und zwei (in einigen Fällen drei) ausgeprägte Maxima in Rot gekennzeichnet. Nach der von uns (1) (2) (3) gegebenen Deutung gehören diese Maxima den ersten positiven Banden des Stickstoffs an, und zwar in einer Auswahl, welche recht gut mit derjenigen des Stickstoffnachleuchtens übereinstimmt. Diese Banden haben bekanntlich eine Feinstruktur. Jede Schwingungsbande hat eine auf der Aufspaltung der Elektronenterme beruhende Multiplizität, und jede Komponente besteht aus einer Serie von Rotationskomponenten. Die von uns verwendete Dispersion geht aus der Tabelle hervor. Um die Rotations-

komponenten im roten Teil aufzulösen, wäre 30- bis 50mal größere Dispersion erforderlich. Jede Schwingungsbande mit zugehörigen Rotationslinien wird bei der von uns benutzten Dispersion als eine diffuse und verbreiterte Linie oder als eine schmale Bande abgebildet, und die Multiplettstruktur der Elektronenterme läßt sich bei unserer Dispersion nicht erkennen.

Wie bekannt, folgen die Schwingungsbanden, welche den gleichen Wert von $n'' - n'$ haben (gleiche Sequenz), einander recht nahe, und wegen der erwähnten Ausdehnung der Einzelbanden ist kaum zu erwarten, daß wir diejenige einer Sequenz getrennt beobachten können. Man beobachtet nur die durchschnittliche Intensitätsverteilung, welche durch Superposition der einzelnen Banden einer Sequenz entsteht. Wenn eine oder ein paar aufeinander folgende Schwingungsbanden mit dominierender Stärke auftreten, bilden sich ausgeprägte Maxima, wie dasjenige bei 5885. Sind mehrere Banden einer Sequenz stark, bekommen wir breitere Banden wie diejenigen in dem Bereich 6300 bis 6600. Nun sollte man erwarten, daß das Leuchten nicht auf das Gebiet der Maxima begrenzt ist, und dies ist durch unsere Aufnahmen bestätigt. Betrachten wir die Nachthimmelspektren, z. B. Nr. 14 und 21 von Oslo, so sehen wir (sowohl an den auf der Tafel reproduzierten Spektren als an den Photometerkurven), daß viel zwischen die Maxima fallendes Licht vom Nachthimmel ausgesandt wird. Ein Vergleich mit Mondlichtspektren zeigt, daß dieser dunkle Hintergrund im roten Teil des Nachthimmelspektrums nicht auf Mondlicht oder zerstreutem Sonnenlicht beruht. Falls das gesamte recht starke Nachthimmelleuchten im Rot auf einer Superposition von Banden beruht, kann man nicht erwarten, mit einer Dispersion, wie der bei uns verwendeten, eine Feinstruktur zu bekommen. Einzelne Atomlinien [wie z. B. das O I-Triplett $({}^3P_{012} - {}^1D_2)$] wird man, wie Vegard für Nordlicht gezeigt hat, mit der verwendeten Dispersion erkennen.

Die in den Abbildungen wiedergegebenen Spektren sind mit einer effektiven Spaltbreite von 0,1 mm aufgenommen. Es wäre denkbar, daß eine Feinstruktur oder mehrere getrennte Maxima bei Verminderung der Spaltweite auftauchen würden. Wir haben deshalb in Oslo eine Aufnahme mit einer effektiven Spaltbreite von 25 μ gemacht. Die Platte wurde mehrere Nächte — im ganzen 36 Stunden — exponiert. Eine vergrößerte Reproduktion ist in Fig. 1, Nr. 30 gegeben.

Die Aufnahme zeigte die grüne Nordlichtlinie mit guter Schärfe, und das Maximum (*b*) bei 5885 ist beinahe so scharf wie die grüne Linie. Das zweite Maximum bei etwa 6370 hat noch den Charakter einer breiten Bande.

Eine Feinstruktur ist also nicht vorhanden, und neue Maxima werden durch die Verengerung der Spaltbreite nicht sichtbar.

Die große Schärfe von (*b*) könnte darauf deuten, daß man es hier mit einer Atomlinie zu tun hätte. Das ist jedoch wahrscheinlich nicht der Fall, denn erstens ergibt eine Ausmessung, daß (*b*) mit etwa 50% größerer Breite als die grüne Linie (*a*) auftritt, zweitens ist die große Schärfe damit in gutem Einklang, daß die Bande vom Stickstoffnachleuchten stammt, denn wir wissen ja, daß bei diesem Nachleuchten ausgewählte Banden emittiert werden, welche bei der verwendeten Dispersion das Aussehen von Linien haben können. Wegen der großen Schärfe läßt sich die Wellenlänge der Bande recht genau bestimmen. Die Ausmessung ergab:

$$\lambda = 5892{,}6 \text{ Å}.$$

Der in der Tabelle 1 angegebene etwas kleinere Wert beruht darauf, daß in einigen Fällen die Bande gegen kleinere Wellenlängen etwas verbreitert ist. Betrachten wir nur die Aufnahmen Nr. 14, 17, 21, 29, wo die (*b*)-Bande recht scharf auftritt, so findet man für diese die durchschnittliche Wellenlänge:

$$\lambda = 5894 \text{ Å}.$$

Die Bande (*b*) hat in ihrer schärfsten Form eine Wellenlänge von 5893. *Diese entspricht der Wellenlänge des Multipletts der ersten positiven Stickstoffgruppe, welches durch den Übergang* $n_1' = 9$ *bis* $n'' = 5$ *entsteht.* Die stärksten Bandenköpfe haben die Wellenlängen 5905, 5898 und 5882. Mit einer so geringen Dispersion, daß die Komponenten nicht getrennt auftreten, findet Lecoq die Wellenlänge $\lambda = 5891$. Innerhalb der Fehlergrenze stimmt dieser Wert mit unserem Wert für die (*b*)-Bande überein[1]).

Die (b)-Bande in schärfster Form besteht also hauptsächlich aus dem Multiplett (9 — 5) der ersten positiven Stickstoffgruppe.

Unsere Ergebnisse, betreffend die Zahl der getrennten Maxima und die Möglichkeit, mit der verwendeten Dispersion eine Feinstruktur zu entdecken, stehen in ausgesprochenem Widerspruch zu den Angaben von Sommer (8) und ebenso zu den von Cabannes (9) kürzlich mitgeteilten Ergebnissen. Die von Sommer und Cabannes verwendete Dispersion, wie man sie nach den gegebenen Dispersionsformeln berechnet, ist in Tabelle 3 gegeben.

---

[1]) Aus Nordlichtspektrogrammen, die mit viel größerer Dispersion aufgenommen sind, haben wir (4) die Wellenlänge 5891 Å gefunden.

Tabelle 3. Dispersion $d\lambda/dn$ in Å/mm der Spektrographen.

λ	Sommer	Cabannes	Vegard und Tönsberg
5000	626	366	337
6000	1150	495	665
7000	1831	1054	1100

Sommer benutzt eine Spaltbreite von mehreren Zehntel Millimeter. Der Reduktionsfaktor von Spalt zum Spaltbild ist 8; so beträgt die effektive Spaltbreite auf der Platte etwa 40 bis 50 μ. Nun ist aber die Dispersion nur etwa die Hälfte der von uns verwendeten. Das Trennungsvermögen der Sommerschen Apparatur sollte mit der von uns bei breitestem Spalt verwendeten übereinstimmen. Dies stimmt auch mit der Aussage von Sommer, daß er den Spalt so weit öffnet, daß Neonlinien auf der Platte noch gut definiert waren. Das gilt auch für unseren Spektrographen bei dem breitesten Spalt, mit welcher die Aufnahmen der Fig. 1 gemacht sind. Diese sämtlichen Aufnahmen sind also mit ebenso großem Trennungsvermögen gewonnen, wie Sommer es für das von ihm beschriebene Spektrum verwendet hat. Während Sommer in dem Gebiete 5500 bis 6600 nicht weniger als 24 Linien angibt, haben wir unter Verwendung von sehr verschiedener Expositionszeit und verschiedenem Schwärzungsgrad im langwelligen Teil niemals mehr als die grüne Nordlichtlinie und drei (in vielen Fällen nur zwei) Maxima in Rot beobachten können. Selbst mit dem engen Spalt von 25 μ und einem etwa zweimal größeren Auflösungsvermögen als dem von Sommer benutzten haben wir keine neuen Maxima und keine Feinstruktur entdecken können. Die Ergebnisse von Sommer sind uns deshalb unerklärbar. Da er keine Reproduktion seines Spektrogramms oder von Photometerkurven gibt, lassen sich die Sommerschen Angaben nicht genauer beurteilen.

Die von Cabannes benutzte Dispersion (Tabelle 3) und Spaltbreite (0,27 μ auf der Platte) gibt ungefähr dasselbe Trennungsvermögen von Linien wie das von uns bei der kleinsten Spaltbreite erreichte. Auf seinem Originalspektrogramm sieht er direkt mit bewaffnetem Auge nur einige Banden; soweit wir erkennen können, stimmen seine Banden in dem hier betrachteten Spektralgebiet mit den früher von uns angegebenen überein. Cabannes vertritt aber nun die Ansicht, daß Linien und Maxima, die nicht mit der Lupe auf der Platte zu entdecken sind, doch mit Hilfe des Registrierphotometers erkennbar werden. Dieser Auffassung können wir uns nicht anschließen, und sie stimmt nicht mit unseren jahrelangen Erfahrungen

überein. Haben die Platten eine Grundschwärzung oder Körnchen, Striche usw. in der Kolloidschicht, so bekommen wir zackenförmige Photometerkurven, und diese Unregelmäßigkeit ist um so größer, je enger der benutzte Photometerspalt ist. Fällt eine schwache Linie in ein Gebiet mit Grundschwärzung, was bei den Nachthimmelspektren immer der Fall sein wird, so ist *es in der Tat schwer, eine wirklich sichtbare schwache Linie photometrisch zu erkennen*, denn sie wird leicht durch die erwähnten — von den Grundschwärzungen und zufälligen Körnchen herrührenden — Unregelmäßigkeiten der Schwärzungskurve maskiert. Kann man auf der Platte keine Linien sehen, so ist es selbstverständlich nicht erlaubt, die Kurvenzacken als reelle Linien zu deuten.

Die von Cabannes angegebene Linienstruktur ist also (abgesehen von den auf der Platte sichtbaren Maxima) ganz illusorisch. Auch gibt Cabannes keine Reproduktion der Spektren, aber die gegebenen Photometerkurven und die Mitteilung, die er über seine Methode zur Auffindung von neuen Linien macht, genügen doch für uns zur Beurteilung seiner Resultate betreffend die Feinstruktur im Spektrum des Nachthimmellichtes. Und wir finden, daß die Existenz der von Sommer und später von Cabannes angegebenen und näher fixierten Feinstruktur im Spektrum des Nachthimmellichtes noch nicht wissenschaftlich begründet ist. Da die angegebenen vielen Wellenlängen der Feinstrukturlinien illusorisch sind, hat es auch keinen Zweck, auf ihre Interpretation näher einzugehen. Unsere eigene Auffassung betr. die Deutung des Nachthimmelspektrums ist in dieser und in früheren Abhandlungen schon gegeben.

Wir möchten ausdrücklich betonen, daß es von größter Bedeutung ist, daß nur objektiv und sicher festgestellte Linien und Banden mitgeteilt werden. Auch bei der weiteren Deutung des Spektrums des Nordlichtes und des Nachthimmellichtes ist es dringend notwendig, daß man nur die sicher festgestellten spektralen Eigenschaften berücksichtigt, und vor allem ist es wichtig, daß man seine Überlegungen auf die genauesten Wellenlängenmessungen bezieht.

Bei ihrer Besprechung des Nordlichtspektrums haben sowohl Sommer als Cabannes die älteren Wellenlängenmessungen, welche in dem betrachteten Spektralgebiet sich nur auf spektroskopische Okularbeobachtungen beziehen, herangezogen. So wertvoll diese Beobachtungen seinerzeit waren, so haben sie doch gegenüber den neueren Messungen geringen Wert, indem die früher okular gefundenen Wellenlängen mit viel größeren Fehlern behaftet sind. Selbst für die starke grüne Linie schwanken die Wellen-

längenangaben um mehr als 40 Å, und die Messungen von Gyllenskjöld aus dem ersten Polarjahre 1882 zeigen Schwankungen von 12 Å.

Bei Verwendung von Spektroskopen mit großer Dispersion und mit hochwertigen Meßvorrichtungen hat wohl Vegard den Meßfehler für die starke grüne Linie auf einen Bruchteil eines Angströms herunterdrücken können, aber für die übrigen nur in den sehr starken Nordlichtern gerade sichtbaren Linien ist die Einstellungsgenauigkeit sehr vermindert, so daß man selbst mit hochwertigen Spektroskopen großer Dispersion sehr ungenaue Wellenlängenwerte bekommt. Wenn man dann mit solchen Hilfsmitteln arbeitet, daß die Wellenlänge der grünen Linien auf 12 Å oder mehr fehlerhaft ist, so werden die Wellenlängen der übrigen Linien und Banden mit noch viel größeren Fehlern behaftet sein. Besonders im langwelligen Teil, wo die Dispersion sehr gering war, kann man aus den älteren Okularbeobachtungen nur schließen, daß in dem Bereich der angegebenen Wellenlänge etwas gesehen ist, und es läßt sich oft nicht mit Sicherheit feststellen, ob die für einen Bereich angegebenen Wellenlängen sich auf dieselben oder auf verschiedene Erscheinungen beziehen. Eine Ausnahme bildet die Linie bei 6300, die in gewissen Fällen mit erheblicher Stärke auftreten kann, aber auch für diese schwanken die älteren Wellenlängenangaben um mehr als 20 Å. Bei der Deutung des Nordlichtspektrums muß man die spektrographisch erkannten und gemessenen Linien und Banden zugrunde legen, und bis jetzt ist man wesentlich auf die von Vegard und seinen Mitarbeitern mitgeteilten Ergebnisse über Wellenlängen und Intensitätsverteilung im Nordlichtspektrum angewiesen.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an die früher mitgeteilten Ergebnisse über die Beziehung zwischen den Spektren von Nordlicht und Nachthimmellicht in Tromsö, haben wir eine Reihe von vergleichbaren Spektrogrammen von Nordlicht in Oslo und in Tromsö aufgenommen, und miteinander und mit vergleichbaren Aufnahmen des Nordlichtspektrums zusammengehalten.

2. Die Spektrographen werden zwischen Tromsö und Oslo hin und her geschickt, um Nachthimmelspektren von Oslo und Nordlichtspektren auf derselben Platte zu bekommen.

3. Der früher gefundene typische Unterschied zwischen dem Nachthimmellicht in Tromsö und dem Nordlicht gilt auch für das Nachthimmellicht in Oslo.

4. Die im Nachthimmellicht gefundene große Stärke der roten Banden im Vergleich mit der grünen Linie ist für Oslo noch stärker ausgeprägt als für Tromsö.

5. Die roten Maxima im Nachthimmellicht fallen mit entsprechenden Maxima im Nordlichtspektrum annähernd, aber nicht genau zusammen. Dieser Befund erklärt sich, wenn wir berücksichtigen, daß das Nordlichtspektrum primär durch elektrische Strahlen erregt wird, während das Nachthimmelspektrum wesentlich durch aktivierte Gase (Stickstoff) entsteht. Die beiden Anregungsprozesse bedingen eine verschiedene Auswahl von Schwingungsbanden der ersten positiven Gruppe und eine entsprechend verschiedene Intensitätsverteilung, welche die Verschiebung der Maxima erklärt.

6. In dem Nachthimmellicht von Oslo verschwindet oft das Maximum bei 6300. Dies deutet darauf hin, daß gewöhnlich die relative Intensität der Linie O I ($^3P_2 - {}^1D_2$) derjenigen der grünen Linie folgt. Unter Umständen kann aber diese rote Linie gerade wie im Nordlicht mit erheblicher Verstärkung auftreten.

7. Wenn das Maximum bei 6300 im Nachthimmellicht verschwindet, besteht das Spektrum im Rot aus zwei Banden (b) und (e'). Die erste Bande (b) kann unter Umständen das Aussehen einer etwas diffusen Linie mit der Wellenlänge 5893 haben. Die Bande (e') ist sehr breit und das Maximum liegt zwischen 6350 und 6400. In dem ganzen langwelligen Bereich wird viel Licht vom Nachthimmel emittiert.

8. Die scharfe Bande 5893 ist mit der Schwingungsbande ($n' = 9 \rightarrow n'' = 5$) der ersten positiven Gruppe identisch. Die große Schärfe stimmt damit überein, daß das Nachthimmellicht als eine Art von Stickstoffnachleuchten aufzufassen ist. Die diffuse e'-Bande ist, wie früher angegeben, durch die Schwingungssequenz $n' - n'' = 2$ der ersten positiven Gruppe hervorgerufen.

9. Selbst in stark exponierten Nachthimmelspektren von Oslo treten Banden der ersten negativen und der zweiten positiven Gruppe nicht auf; das deutet darauf hin, daß diese Banden im typischen Nachthimmellicht nicht vorkommen. Wenn man sie in Nachthimmelspektren von Tromsö und auch niedrigerer Breiten in gewissen Fällen sieht, so beruht das wohl wahrscheinlich auf einer Vermischung mit Nordlicht.

10. Selbst unter Verwendung sehr enger Spalte haben wir im langwelligen Teil des Spektrums vom Nachthimmellicht nur die erwähnten Maxima und keine andere Feinstruktur entdecken können. Die von Sommer

und später von Cabannes angegebene große Linienzahl hat sich bei unseren Untersuchungen nicht bestätigt. Die von diesen Forschern mitgeteilte Feinstruktur und entsprechenden Wellenlängen müssen wir aus näher angegebenen Gründen als illusorisch ansehen.

Bei dieser Untersuchung haben uns die Herren cand. real. S. Stensholt und cand. real. H. Th. Ringdal und die Studenten O. Krogness und G. Kvifte in wertvoller Weise geholfen und wir möchten dafür gern unseren besten Dank aussprechen.

Äußerst wertvoll für die Durchführung dieser Untersuchungen sind auch die Mittel, welche wir von Statens Forskningsfond und Universitetets Jubileumsfond bekommen haben.

Literaturverzeichnis.

1) L. Vegard u. E. Tönsberg, ZS. f. Phys. **88**, 709, 1934. — 2) L. Vegard, Geophys. Publ. **9**, Nr. 11, 1932. — 3) L. Vegard, ebenda **10**, Nr. 4, 1933. — 4) L. Vegard u. L. Harang, ebenda **10**, Nr. 5, 1933. — 5) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 117, 1924; **109**, 429, 1925; **119**, 11, 1928; **131**, 376, 1931. — 6) V. M. Slipher, Lowel Obs. Circular 1931. — 7) K. R. Ramanathan u. J. V. Karandikar, Nature **132**, 749, 1933. — 8) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **77**, 374, 1932. — 9) J. Cabannes, Journ. de phys. et le Radium **5**, 601, Dezember 1934. — 10) Joseph Kaplan, Phys. Rev. **45**, 671, 675, 1934. — 11) Joseph Kaplan, Nature **134**, 289, 1934.

Oslo, Das Physikalische Institut.

Tromsö, Das Nordlichtobservatorium.

Die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium.

Von **B. Duhm** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1935.)

Durch Diffusionsmessungen von Wasserstoff im Palladium wird festgestellt, daß bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0 und 30 und zwischen 800 und 1000 Metallvolumina Lösungsphasen des Wasserstoffs bestehen, in denen ungehindert Diffusion stattfindet. Für diese Konzentrationen wird der Diffusionskoeffizient und die Beweglichkeit im elektrischen Felde gemessen. Aus dem Verhältnis Beweglichkeit zu Diffusion der Lösungsphasen wird die effektive Ladung der Protonen im Palladium bestimmt und gleich einem kleinen Bruchteil der Elementarladung gefunden. Die Phase 800 Metallvolumina hingegen, die sich bei einer mittleren Beladung von 30 Metallvolumina an ausbildet, diffundiert als solche nicht, sobald in der Umgebung eine Wasserstoffkonzentration von 30 Metallvolumina existiert.

Einleitung.

Über das Verhalten des Wasserstoffs im Palladium ist eine sehr große Zahl von Arbeiten veröffentlicht worden[1]). Die Hauptresultate sind folgende: Steigert man von kleinen Konzentrationen ausgehend den Wasserstoffgehalt des Pd, so ändert sich anfänglich eine Reihe Parameter des Pd stetig, z. B. der elektrische Widerstand[2]), und nach einigen Autoren[3]) um sehr kleine Beträge die Gitterkonstante des Pd-Metalles. Sobald eine Konzentration erreicht ist, die bei Zimmertemperatur etwa 30mal dem Eigenvolumen des Metalles an Wasserstoff von Atmosphärendruck entspricht, beginnt eine neue Phase sich auszubilden mit einer etwa um 2,8% veränderten Gitterkonstante. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt nimmt die Zahl dieser Kristallite stetig zu, bis bei etwa 800 Drahtvolumina = 0,64 H/Pd nur

---

[1]) Literaturangaben siehe bei F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. (5) **16**, 174, 1933. — [2]) F. Fischer, ebenda **20**, 503, 1906; G. Wolf, ZS. f. phys. Chem. **87**, 575, 1914; B. Beckmann, Ann. d. Phys. **46**, 481, 1915; A. Puodziukynas, ZS. f. Phys. **46**, 253, 1927; Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., Systemnummer 2, 1927; J. O. Linde u. G. Borelius, Ann. d. Phys. **84**, 747, 1927; A. Coehn u. W. Specht, Z. f. Phys. **62**, 1, 1930; A. Coehn u. H. Jürgens, ebenda **71**, 179, 1931; F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. (5) **16**, 174, 1933; H. Brüning u. A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. (A) **163**, 409, 1933; H. Hagen u. A. Sieverts, ebenda (A) **165**, 1, 1933. — [3]) M. Yamada, Phil. Mag. **45**, 241, 1933; F. Krüger u. A. Sacklowsky, Ann. d. Phys. **78**, 72, 1925; G. Bredig u. R. Allolio, ZS. f. phys. Chem. **126**, 50, 1927; J. O. Linde u. G. Borelius, Ann. d. Phys. **84**, 747, 1927; I. D. Hanawalt, Phys. Rev. **33**, 444, 1929; F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. (5) **16**, 174, 1933; G. Rosenhall, Ann. d. Phys. **18**, 150, 1933.

diese Phase übrig geblieben ist. Diese Phase wollen wir in Zukunft als 800-Phase bezeichnen. Durch Elektrolyse ist es möglich, noch mehr Wasserstoff vom Pd aufnehmen zu lassen bis etwa 0,85 H/Pd, ohne daß im Kristallgitter durch diesen Überschußwasserstoff wesentliche Änderungen auftreten. Beginn und Abschluß der Bildung der 800-Phase äußern sich auch durch Knickpunkte in Diagrammen des elektrischen Widerstandes[1]). Die Ausbildung der Phase mit größerem Gitterabstand bedingt eine Längenänderung des beladenen Metalles, die, wie es nach oben verständlich ist, etwa proportional mit der Beladung erfolgt (Knicke im Längendiagramm treten analog denen im Widerstandsdiagramm auf) [2]). Auch das magnetische Verhalten[3]) des Pd ändert sich durch die Wasserstoffbeladung. Das paramagnetische, reine Pd wird durch Ausbildung der 800-Phase allmählich diamagnetisch. Vogt[3]) kann das Verhalten der Palladiumwasserstofflegierung (0,64 H/Pd) am besten durch die Annahme beschreiben, daß PdH^+-Ionen sich gebildet haben. Die Vermutung, daß in dem Gebiet zwischen 0 und 30 Drahtvolumina und in dem Gebiet über 800 Drahtvolumina echte Lösungen des Wasserstoffs auftreten, ist verschiedentlich — am klarsten von Sieverts und seinen Mitarbeitern — ausgesprochen worden, während die 800-Phase als eine intermetallische Verbindung betrachtet wird.

Eine wesentliche Vertiefung der Kenntnisse über das System Palladium —Wasserstoff brachten Arbeiten von Coehn und seinen Schülern[4]), in denen nach drei voneinander unabhängigen Methoden bewiesen wurde, daß der Wasserstoff im Pd in Richtung des positiven elektrischen Stromes wandert. Darüber hinaus ist in diesen Arbeiten die Wanderungsgeschwindigkeit und daraus die Beweglichkeit der geladenen Wasserstoffpartikel im Pd bestimmt worden, sowie die Temperaturabhängigkeit ihrer Beweglichkeit. Da wir auf diese Arbeiten weiter unten zurückzugreifen haben, müssen wir kurz die Methodik der Coehnschen Untersuchungen besprechen. Allen drei Methoden ist gemeinsam, daß das mittlere Stück eines Pd-Drahtes durch Elektrolyse bis zur Sättigung ($\sim$ 1000 Drahtvolumina) beladen wurde und das Vordringen des Wasserstoffs in den unbeladenen Teil mit und ohne Stromdurchgang messend verfolgt wurde. Als Indikator für das Eindringen des Wasserstoffs in eine ursprünglich unbeladene Zone wurde benutzt:

---

[1]) Siehe Fußnote 2, S. 434. — [2]) Siehe F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906. — [3]) H. T. Briggs, Phil. Mag. **6**, 161, 1916; J. Aharoni u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 175, 1929; E. Vogt, Ann. d. Phys. **14**, 1, 1932; B. Svensson, Ann. d. Phys. **18**, 299, 1933. — [4]) A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. **35**, 676, 1929; A. Coehn u. W. Specht, ZS. f. Phys. **62**, 1, 1930; A. Coehn u. H. Jürgens, ebenda **71**, 179, 1931; A. Coehn u. K. Sperling, ebenda **83**, 291, 1933.

1. Das Auftreten des Wasserstoffpotentials an den entsprechenden Drahtstellen. 2. Die schwärzende Wirkung wasserstoffbeladener Drahtstellen auf die photographische Platte durch Bildung von H_2O_2 mit Luftsauerstoff. Mit diesen Indikatoren wurde direkt das unsymmetrische Voranschreiten des Wasserstoffs in Richtung bzw. gegen die Richtung des elektrischen Stromes nachgewiesen und somit die Wirkung der Diffusion ausgeschaltet. Ob dabei der gesamte Wasserstoff der verschiedenen Phasen gleichmäßig von der Wirkung des elektrischen Feldes erfaßt wird, oder nur derjenige, der, wie wir annehmen wollen, im Lösungszustand sich befindet, bleibt dabei offen. Die Empfindlichkeit der Indikatoren ist von Coehn und seinen Mitarbeitern abgeschätzt worden. Aus ihren Resultaten und den in der vorliegenden Arbeit zu besprechenden Resultaten über die Diffusion des Wasserstoffs läßt sich mit Sicherheit entnehmen, daß die Empfindlichkeit der Indikatoren genügt, um den Wasserstoffgehalt der niedrigen Lösungsphase nachzuweisen, so daß die Beweglichkeitsmessungen sich auf diese beziehen. Hierauf kommen wir später noch zurück.

In einer dritten Methode versucht Coehn die Verschiebung des gesamten Wasserstoffgehaltes in Richtung des elektrischen Stromes durch Messung des elektrischen Widerstandes von Teilstücken des Drahtes zu untersuchen. Hier ergeben sich Beweglichkeiten, die von denen der anderen Methoden um etwa einen Faktor 2 abweichen. Diskutiert man näher die Empfindlichkeit dieser Methode, so lassen sich keine sicheren Schlüsse ziehen, ob unter den von Coehn angewandten Versuchsbedingungen nur der gelöste Wasserstoff gewandert ist, oder die 800-Phase mit der gleichen oder einer kleineren Geschwindigkeit.

Schmidt[1]) und unabhängig Franck[2]) haben anschließend an die Resultate von Coehn Zusammenhänge zwischen der katalytischen Wirkung von Pd und anderen Metallen, die Wasserstoff lösen, bei Hydrierungsprozessen veröffentlicht. Wir bringen aus den Überlegungen nach der Darstellungsweise von Franck dasjenige, was in einem engeren Zusammenhang mit dem Thema dieser Arbeit steht.

---

[1]) In der Franckschen Arbeit ist auf die Schmidtsche mit dem Bemerken hingewiesen, daß Schmidt offenbar von anderen physikalischen Vorstellungen ausging. In einem Briefwechsel zwischen beiden Autoren ergab sich, daß der Unterschied mehr einen Unterschied der Darstellung als der physikalischen Auffassung der Autoren bedeutet. Prof. Franck bat mich, an dieser Stelle hierauf hinzuweisen, und die Priorität der Schmidtschen Arbeit zu betonen. — O. Schmidt, Chem. Rev. **12**, Nr. 3, 1933, und an anderen Orten. — [2]) J. Franck, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse, Fachgr. 2, Nr. 44, S. 293, 1933.

Aus den Coehnschen Resultaten folgt, daß der Wasserstoff im Pd zum Teil in Protonen und Elektronen zerfallen ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ergibt sich, daß die Protonen, etwa wie bei einem Halbleiter die Elektronen, gebunden sind, jedoch durch eine Energiezufuhr von $\sim 0{,}3$ e-Volt losgelöst werden. Man kann dann einen Kreisprozeß angeben, der es gestattet, die Arbeit φ^+ zu berechnen, die sich ergibt, wenn ein Proton vom Pd aufgenommen wird und im Innern des Pd frei bleiben soll. Man erhält folgende Gleichung:

$$Q = -D_{H_2} - 2J_H + 2D_{PdH^+} + 2\varphi_e + 2\varphi^+.$$

In der Gleichung bedeutet Q die Absorptionswärme des Wasserstoffs, D_{H_2} Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls, J_H Ionisierungsarbeit des H-Atoms, D_{PdH^+} Dissoziationsarbeit von PdH^+ im Metall, φ_e Abtrennungsarbeit eines Elektrons vom Metall, φ^+ die gesuchte Größe. Setzen wir die Werte ein, wobei wir die Wärmetönungen, um nicht zu große Zahlen zu bekommen, im Voltmaß angeben (1 Volt-Elektron = 23 kcal), so erhalten wir

$$0{,}4 = -4{,}4 - 27{,}2 + 0{,}6 + 10 + 2\varphi^+,$$
$$\varphi^+ = 10{,}7 \text{ Volt}.$$

Die Genauigkeit, mit der φ^+ auf diese Weise bestimmt wird, ist begrenzt durch die Ungenauigkeit, mit der man φ_e kennt, sowie durch die Tatsache, daß mit Gesamtenergien anstatt mit freien Energien gerechnet wird. Man wird den Fehler nicht größer als etwa $\pm {}^1/_2$ Volt einschätzen [1]). Wenn auch dieser Wert für φ^+ nicht sehr genau sein wird, so ist doch sehr auffällig, daß φ^+ wesentlich größer ist als φ_e und von der gleichen Größenordnung wie die Ionisierungsspannung des Wasserstoffs. Franck hat daraus den Schluß gezogen, daß abgesehen von Spiegelbildkräften auf das Proton im Innern des Pd noch spezielle Kräfte wirken müssen. Er vermutete als Energiequelle eine Schwarmbildung der Elektronenwolke des Pd um das Proton herum in Analogie zu der Theorie von Debye über die hochkonzentrierten starken Elektrolyte.

Ganz neuerdings haben Herzfeld und Goeppert-Mayer [2]) die Energie der Schwarmbildung entsprechend der Franckschen Vorstellung quantitativ berechnet und gefunden, daß der Anteil von φ^+, der durch Schwarmbildungseffekte erklärt werden kann, etwa 6 Volt beträgt. Man wird erwarten, daß die Schwarmbildung den Einfluß eines äußeren elektri-

---

[1]) Siehe Fußnote 2, S. 436. — [2]) K. F. Herzfeld u. M. Goeppert-Mayer, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 203, 1934.

schen Feldes zu einem sehr großen Teil abschirmt, was die Beweglichkeit im Verhältnis zum Diffusionskoeffizienten wesentlich herabdrücken sollte. In der Gleichung

$$\frac{u}{D} = \frac{n \cdot e_{\text{eff.}}}{p},$$

worin u die Beweglichkeit, D den Diffusionskoeffizienten, n die Zahl der Partikel, $e_{\text{eff.}}$ die wirksame Ladung und p den Atmosphärendruck bedeuten, sollte bei Einsetzung der Werte für u und D ein $e_{\text{eff.}}$ sich ergeben, das wesentlich kleiner ist als die Elementarladung. Zur Nachprüfung wurden die im folgenden beschriebenen Messungen des Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs im Pd ausgeführt.

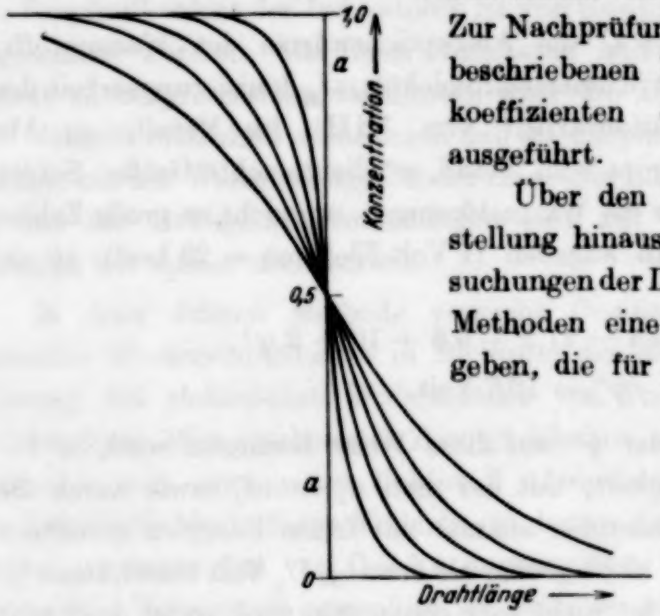


Fig. 1.

Über den Rahmen dieser Aufgabenstellung hinaus haben sich durch Untersuchungen der Diffusion nach verschiedenen Methoden eine Reihe von Tatsachen ergeben, die für die Kenntnis des Systems Palladium — Wasserstoff von Wichtigkeit sind.

Die älteren Messungen, in denen die Diffusion des Wasserstoffs von Drahtstücken aus, in denen höhere Konzentration herrschte, zu Stellen niederer Konzentration verfolgt wurde, genügen praktisch nur dazu, die Diffusion nachzuweisen. Will man die Diffusionskonstante unter verschiedenen Bedingungen messen, so muß man von einer gegebenen Anfangsverteilung ausgehen und die Änderung dieser Verteilung mit der Zeit quantitativ verfolgen.

Da ein linearer Abfall der Konzentration längs des Drahtes als Anfangsverteilung sich, wie sich experimentell ergab, schwer erzielen ließ, so wurde die Verteilung, die der gebrochenen Linie a der Fig 1 entspricht, gewählt, da aus ihrer zeitlichen Veränderung sich ebenfalls der Diffusionskoeffizient einfach berechnen läßt.

Aus der allgemeinen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

erhält man für diesen speziellen Fall als Lösung folgenden Ausdruck:

$$c(x,t) = \frac{1}{2}\left(1 + \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right)^{1)}.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß man nur die ersten Kurven zur Auswertung benutzt, d. h. die Diffusion nur über eine so lange Zeit verfolgt, daß an den Enden des Pd-Drahtes oder-Bleches der Anfangszustand der Konzentration noch erhalten ist.

Ableitung.

Ansatz: $$c = g(t) \begin{Bmatrix} \cos \\ \sin \end{Bmatrix} k x.$$

Durch Einsetzen in die obige Differentialgleichung erhält man:

$$g'(t) = Dk^2 g(t) = 0,$$

$$g(t) = e^{-Dk^2 t}.$$

Ansatz für $c(x,t)$:

$$c(x,t) = \int_0^\infty [A(k)\cos kx + B(k)\sin kx]\, e^{-Dk^2 t}\, dk, \qquad (1)$$

worin $A(k)$ und $B(k)$ noch willkürliche Funktionen von k sind.

Andererseits nach Fourier:

$$c(x,t) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dk \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta,t)\cos k(x-\zeta)\, d\zeta. \qquad (2)$$

Für $t = 0$ sei die Anfangsverteilung der Konzentration gegeben als $c(x,0)$. Dann folgt aus (1):

$$c(x,0) = \int_0^\infty [A(k)\cos kx + B(k)\sin kx]\, dk \qquad (3)$$

und aus (2):

$$c(x,0) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dk \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta,0)(\cos kx\cos k\zeta + \sin kx \sin k\zeta)\, d\zeta,$$

$$c(x,0) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \sin kx\, dk \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta,0)\sin k\zeta\, d\zeta + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \cos kx\, dk \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta,0)\cos k\zeta\, d\zeta. \qquad (4)$$

---

[1]) Ich möchte Herrn Prof. Prager für freundliche Unterstützung bei der Lösung der obigen Gleichung meinen herzlichsten Dank sagen.

Vergleich von (3) und (4) liefert:

$$A(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \cos k\zeta \, \mathrm{d}\zeta,$$

$$B(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \sin k\zeta \, \mathrm{d}\zeta.$$

Dies eingesetzt in (1) gibt die Lösung:

$$c(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{\infty} e^{-Dk^2 t} \, \mathrm{d}k \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \cos k(x - \zeta) \, \mathrm{d}\zeta,$$

oder bei Vertauschung der Integrantenreihenfolge:

$$c(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \, \mathrm{d}\zeta \int_{0}^{\infty} e^{-Dk^2 t} \cos k(x - \zeta) \, \mathrm{d}k,$$

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{D}\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \, e^{-\frac{(x-\zeta)^2}{4Dt}} \, \mathrm{d}\zeta.$$

Für den speziellen Fall der Fig. 1 ergibt sich:

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{D\pi t}} \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{(x-\zeta)^2}{4Dt}} \, \mathrm{d}\zeta;$$

mit

$$z = \frac{x - \zeta}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{und} \quad \mathrm{d}z = \frac{-\mathrm{d}\zeta}{2\sqrt{Dt}}$$

erhält man:

$$c(x, t) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{Dt}}^{-\infty} e^{-z^2} \, \mathrm{d}z,$$

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-z^2} \, \mathrm{d}z = \frac{1}{2} \left\{ \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \underbrace{\Phi(-\infty)}_{-1} \right\}.$$

Also:

$$c(x, t) = \frac{1}{2}\left(1 + \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right)$$

oder

$$2\left(c - \frac{1}{2}\right) = \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

Statt der rechnerischen Auswertung war es praktischer, eine graphische Methode zu benutzen, die automatisch eine gute Mittelwertbildung gestattete. Wir kommen weiter unten bei der praktischen Auswertung der Meßresultate auf diese Methode kurz zurück.

Meßmethode 1. Wie in der Einleitung ausgeführt, erfolgt bei nicht zu kleinen Wasserstoffkonzentrationen eine Verlängerung des beladenen Metallstückes proportional mit der Wasserstoffbeladung. Es wurde versucht, die Längenänderung zur Messung der Diffusion auszunutzen. Auf einem Pd-Draht (0,1 mm dick und 80 mm lang) wurden Marken in etwa 1 mm Abstand angebracht. Solche Drähte wurden dann zur Hälfte zum Teil mit etwa 600, zum Teil mit etwa 1000 Drahtvolumina beladen und die Abstandsänderung der Marken auf der beladenen und unbeladenen Seite des Drahtes untersucht. Die Marken sollten gesetzmäßig als Funktion der Zeit auf der beladenen Seite zusammenrücken, auf der unbeladenen Seite voneinander rücken. Da sie den Beladungsprozeß nicht stören und bei der Gitterzerrung nicht abplatzen sollten, erwies es sich nach einer Reihe von Vorversuchen am günstigsten, dünne Pd-Drähte (0,015 mm dick) sorgfältig an den dicken Draht so anzuschweißen, daß sie nur an einem möglichst kleinen Punkte zusammenhingen. Dies gelang ohne Beschädigung des dickeren Drahtes und erlaubte eine große Meßgenauigkeit.

Während der ganzen Meßzeit wurde der Draht, um ein Entweichen des Wasserstoffs zu verhindern, nach Coehn[1]) in einem Xylolbad aufbewahrt. Die Messung selbst erfolgte in einem Zeitabstand von etwa 20 Stunden.

Als praktisch erwies es sich, den Draht an einem Glasgestell zu befestigen, und ihn, während er sich in der mit Xylol gefüllten Küvette befand, in größeren Zeitabständen zu photographieren. Sechs Aufnahmen kamen dabei auf dieselbe Platte. Die Beladung der einen Drahthälfte mit Wasserstoff wurde in derselben Küvette ausgeführt, wobei die Küvette mit Schwefelsäure zur Hälfte gefüllt war; die Schwefelsäure wurde bis zum Rand der Küvette mit Xylol überschichtet. Nach der Beladung wurde die Schwefelsäure abgehebert und entsprechende Mengen Xylol nachgefüllt.

An Stelle der in Fig. 1 beschriebenen, theoretisch zu erwartenden Kurven ergab diese Methode ein vollkommen anderes Bild, wie es schematisch durch Fig. 2 und 3 dargestellt wird.

Kurve *a* in Fig. 2 ergab nach Ausweis der Markenstellungen die Anfangsverteilung, Kurve *b* die Verteilung nach Ablauf einer längeren Zeit. Wenn die einfache Verschiebung des steilen Abfalls unter gleichzeitiger schwacher

[1]) Siehe Fußnote 4, S. 435.

Senkung des oberen Niveaus nach Ablauf von 3 bis 4 Tagen eingetreten war, so änderte sich das Bild praktisch nicht mehr. Nach längerer Zeit ging vielleicht etwas Wasserstoff verloren, aber der scharfe Abfall blieb scharf.

Der Fall der Fig. 3 unterscheidet sich vom vorigen experimentell darin, daß etwas schwächere Beladungen (etwa 600 Drahtvolumina) vorgenommen wurden. Dann bildete sich ganz in der Nähe der Beladungsgrenze ein Maximum der Konzentration aus. In einigen Tagen wuchs dieses Maximum auf Kosten seiner Umgebung, der Steilabfall wurde etwas flacher, aber auch in diesem Falle war keine Annäherung an das theoretische Kurvenbild zu

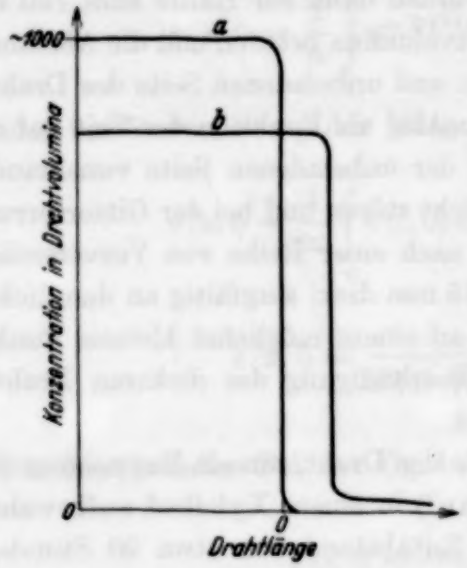


Fig. 2.

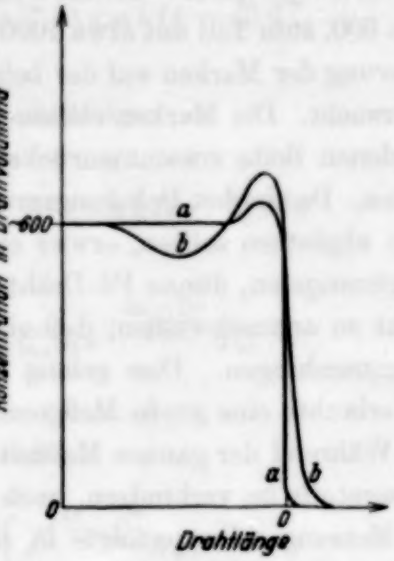


Fig. 3.

erzielen. Da bei dieser Methode, die Beladungsstärke durch die Längenänderung festzustellen, die Wasserstoffverteilung nur indirekt erschlossen wurde, so gingen wir dazu über, die tatsächliche Wasserstoffverteilung längs eines Drahtes direkt zu messen.

Meßmethode 2. Das Prinzip dieser Methode ist folgendes: Ein elektrolytisch zur Hälfte mit Wasserstoff beladener Pd-Draht wird einige Zeit nach der Beladung in kleine Stückchen von etwa 2 mm Länge zerschnitten. Jedes dieser Stückchen kommt in eine Hochvakuumapparatur, wird dort geglüht und der Druck des ausgetriebenen Wasserstoffs mit einem Mac Leod gemessen. Da das Volumen des Glühgefäßes und des Mac Leods bekannt ist, der hierin erhaltene Wasserstoffdruck gemessen und außerdem die Länge und Dicke des Drahtstückchens bestimmt sind, kann man den Wasserstoffgehalt eines solchen Stückchens ausrechnen. So bekommt man also für die ganze Länge eines Drahtes die wirkliche Wasserstoffverteilung.

Über die Hochvakuumapparatur ist folgendes zu sagen. An den Enden der gänzlich in Glas eingewickelten Zuführungsdrähte sitzen zwei kleine Platinösen, durch die das zu glühende Pd-Drähtchen gesteckt wird. Da nur ein mehrmaliges kurzes Glühen des Pd-Drahtes notwendig ist und die Platinösen im Verhältnis zu dem Pd-Draht sehr dick sind, werden sie nicht heiß. Um beim Auswechseln der Drähtchen nicht zu viel Zeit zu verlieren, wird Luft nur in das Glühgefäß gelassen, Mac Leod und Pumpen hingegen durch Hähne abgesperrt. Nach Einführung des nächsten Stückchens wird mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe das Glühgefäß wieder ausgepumpt, und dann erst wieder die Verbindung zum Mac Leod und den Diffusionspumpen hergestellt, die dann in einigen Minuten wieder einen Druck von 10^{-6} mm herstellen.

Für die Messungen mit dieser Anordnung wurden etwas dickere Pd-Drähte als früher verwendet (0,2 mm Durchmesser), so daß auch noch bei wenigen Drahtvolumina Wasserstoffgehalt in einem Volumen von 318 ccm die gemessenen Drucke im Bereich von 10^{-3} mm lagen. Beim Glühen von Drähten mit hohem Wasserstoffgehalt wurde, um nicht über den Meßbereich des Mac Leods, der bis $6 \cdot 10^{-2}$ mm reicht, hinauszukommen, durch Öffnen eines Hahnes ein Zusatzvolumen angeschlossen. Um bei der Beladung eine gleichmäßige Aktivität der Oberfläche zu erhalten, empfiehlt es sich, den Draht vor der Beladung anodisch zu oxydieren, bis eine leicht bräunliche Färbung auftritt. Die sehr dünne oxydierte Oberflächenschicht wird durch Eintauchen in Salzsäure entfernt.

Resultate der Meßmethode 2. Die Resultate dieses Verfahrens bestätigen die oben beschriebenen Ergebnisse. Nur lassen sich die Kurven mit größerer Genauigkeit aufnehmen und auch ins Gebiet sehr kleiner Konzentrationen verfolgen.

Wir diskutieren zuerst ein Beispiel, das eine Erklärung für das Verhalten des Kurventyps in Fig. 2 ergibt. Dazu wird die Hälfte des Drahtes durch elektrolytische Beladung voll gesättigt. Nach Verlauf von einigen Tagen ist die Konzentration dieses Drahtteiles von einer Konzentration von 950 Drahtvolumina auf etwa 800 Drahtvolumina abgesunken. Diese Konzentration bleibt dann monatelang innerhalb der Meßfehler konstant, trotzdem im ursprünglich unbeladenen Drahtteil eine wesentlich kleinere Konzentration herrscht. Ein Teilstück, das die 800-Konzentration besitzt, die 0,64 H/Pd entspricht, gleicht somit seine Konzentrationsunterschiede gegen wesentlich niedriger beladene Teile nicht aus.

Der abwandernde Überschußwasserstoff wird verwandt, um in dem Gebiet, in dem eine Konzentration kleiner als 800 Drahtvolumina herrscht,

die 800-Phase aufzubauen. War ursprünglich in diesem Gebiet die Konzentration praktisch gleich 0, so kommt es zu einer mit der Zeit fortschreitenden Verschiebung des Steilabfalles, die so lange anhält, bis der Überschußwasserstoff zum Aufbau der 800-Phase verbraucht ist.

Das nächste Beispiel entspricht Versuchen, bei denen die Hälfte des Drahtes auf 900 Drahtvolumina beladen war, die andere Hälfte mit 700. Kurz nach der Beladung liegt dann eine Verteilung vor, wie sie der Kurve *a* in Fig. 4 entspricht.

Im abgebildeten Falle konnte Kurve *a* natürlich nicht gemessen werden, sondern wurde nach den Ergebnissen analoger Versuche gezeichnet. Messungen nach 100-stündiger Aufbewahrung des Drahtes in Xylol ergeben die Verteilung der Kurve *b*.

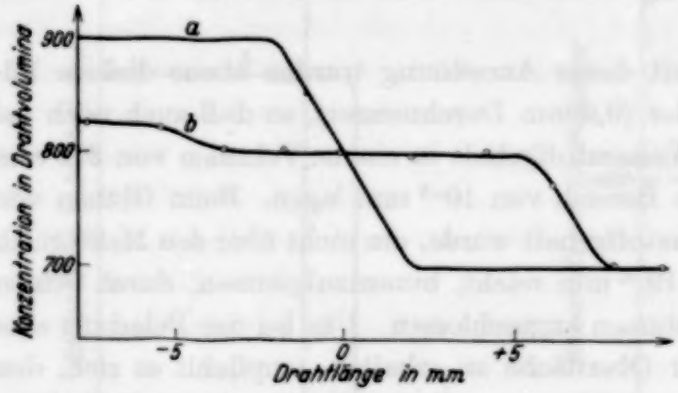


Fig. 4.

In dem Drahtstück hoher Konzentration bildet sich ein Diffusionsabfall aus; der Steilabfall verschiebt sich in das Gebiet kleinerer Konzentrationen. Die Abfälle werden in Wirklichkeit steiler sein als die gefundenen, da die Meßmethode es mit sich bringt, daß immer über Teildrahtstücke bestimmter Länge integriert werden muß.

Man wird nach dem Befund der Röntgenuntersuchung[1]) vermuten, daß das Drahtstück, das eine Konzentration zwischen 700 und 800 Drahtvolumina zeigt, in Wirklichkeit aus kleinen Kristalliten der 800-Phase und Gebieten kleiner Konzentration besteht. Da bis zu etwa 30 Drahtvolumina die 800-Phase im Röntgendiagramm nicht nachzuweisen ist, so wird man annehmen, daß die Gebiete kleiner Konzentration maximal 30 Drahtvolumina enthalten. Anders ausgedrückt sollte bei Zimmertemperatur die 800-Phase gewissermaßen einen Dampfdruck, entsprechend 30 Drahtvolumina (gelöste Phase), besitzen. Drähte, die nirgendwo eine Konzentration größer als diese kritische von 30 Drahtvolumina besitzen, sollten somit die Erscheinung der Diffusion rein zeigen. Um solche Versuche durchzuführen, war es nötig, die Drähte möglichst gleichmäßig zu beladen, um jeglichen Keim für einen Kristallit der 800-Phase zu vermeiden. Trotzdem

[1]) G. Rosenhall, Ann. d. Phys. **18**, 150, 1933.

diese Aufgabe bei elektrolytischer Beladung mißlang, wollen wir einige Versuche besprechen, die eine Erklärung geben für die Kurventypen der Fig. 3, insbesondere das Auftreten der Maxima an den Beladungsgrenzen und ihr zeitliches Anwachsen auf Kosten des Wasserstoffgehalts der Umgebung veranschaulichen.

Um eine möglichst gleichmäßige elektrolytische Beladung zu erzielen, war es notwendig, das bei vertikaler Anordnung des Drahtes in der Schwefelsäure sich ausbildende Konzentrationsgefälle und die damit verbundene Verzerrung der Feldlinien zu vermeiden. Der Draht wurde deshalb horizontal in aus Fig. 5 ersichtlicher Weise angeordnet.

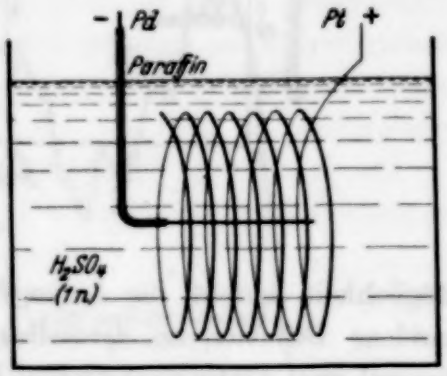


Fig. 5.

Die Kathode besteht aus Pd, der gebogene Teil des Drahtes ist mit Paraffin bedeckt. Die Anode ist eine ziemlich dicht gewickelte Platinspirale von 5 cm Durchmesser.

Trotzdem mit recht schwacher Stromdichte bis zu einer mittleren Konzentration von etwa 25 Drahtvolumina beladen wurde, ergaben sich Kurventypen der Fig. 6 mit deutlich ausgesprochenen Maxima an den beiden Grenzen der Beladung.

Versuche, den einen Endbuckel durch Ausglühen eines kleinen Stückes am Ende des beladenen Drahtes im Vakuum zu entfernen, führten ebenfalls zu keinem Erfolg. Es ergab sich ein Kurvenbild, wie es in Fig. 7 dargestellt ist.

Interessant ist hier das Auftreten einer etwas feineren Struktur, d. h. die Bildung von Unterschußgebieten in der Nachbarschaft der Maxima. Dies wurde näher untersucht mit einer Anordnung, die eine größere Genauigkeit der Messung gestattete.

An Stelle der Pd-Drähte wurde 0,05 mm dickes Pd-Band genommen und dieses nach der Beladung mit einer gewöhnlichen photographischen Papierschneidemaschine in 0,5 mm breite Streifen zerschnitten. Für jeden Schnitt wurde das Blech mit einer Mikrometerschraube weiter vorgeschoben. Außerdem wurde die Länge und Breite der geschnittenen Streifen unter dem Mikroskop ausgemessen. Auf diese Weise bekommt man viel mehr Meßpunkte und dabei eine wesentlich höhere Genauigkeit als früher, da man trotz der geringen Breite der Streifen durch ihre Längendimensionierung noch in gut meßbaren Druckbereichen bleiben kann, was bei noch kürzeren

Drahtlängen ohne eine ungünstige Vergrößerung der Drahtdicke nicht mehr möglich ist. Ein zweiter Vorteil ist der, daß, wenn man ein breites Band nach der Beladung der Länge nach in mehrere Streifen zerschneidet, die

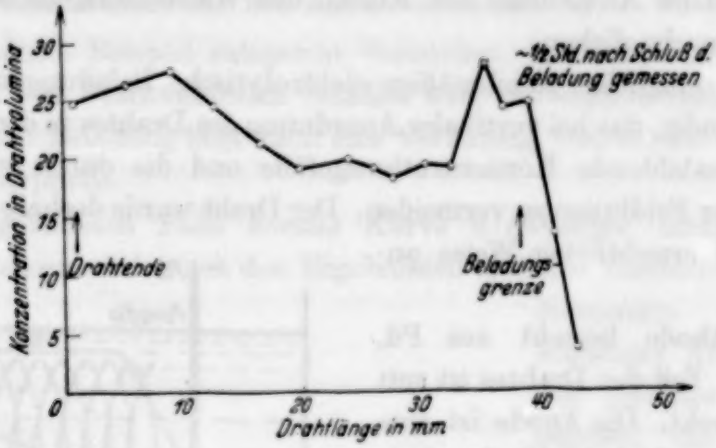


Fig. 6.

Möglichkeit besteht, die Anfangsverteilung und die nach einiger Zeit vorhandene Diffusion an demselben Blech zu messen. Als Anode wurden diesmal zwei Platinblechstreifen benutzt, in deren Mitte sich das Pd-Band befand. Die Größe von Anode und Kathode war dieselbe.

Versuche mit wiederum niedrigem Wasserstoffgehalt ergaben dasselbe Bild wie früher, nur daß die Buckel in mehrere einzelne Spitzen zerfallen

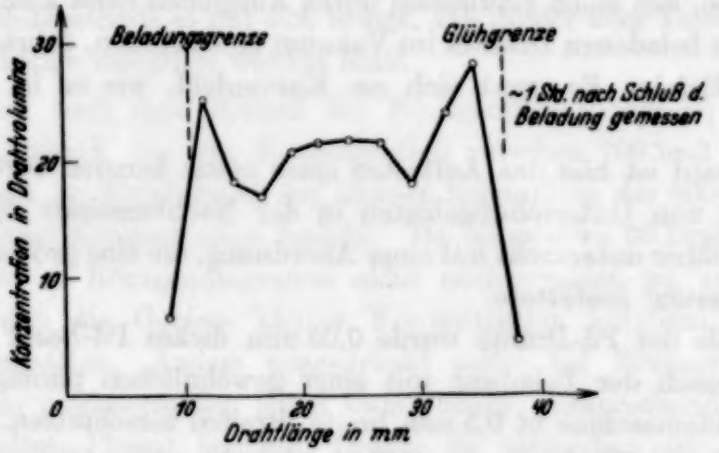


Fig. 7.

(siehe Fig. 8). Ebenso wie bei den früheren Kurven zeigt sich zwischen dem Grenz- und Endbuckel eine Eindellung, die aber bei größerer Entfernung der beiden Buckel voneinander (was einem beladenen Stück von größerer Länge entspricht) in der Mitte einen Sattel hat.

Betrachtet man das gesamte Kurvenmaterial, von dem z. B. Kurve 1 in Fig. 8 ein sehr charakteristisches Bild gibt, so fällt auf, daß, wenn man in der Sattelhöhe eine waagerechte Linie zieht, der Flächeninhalt der beiden Eindellungen recht genau mit dem Flächeninhalt der die Linie überragenden Buckel übereinstimmt. So erhält man eine gerade gleichmäßige Kurve, deren Höhe der theoretisch hineingesteckten Wasserstoffmenge entspricht.

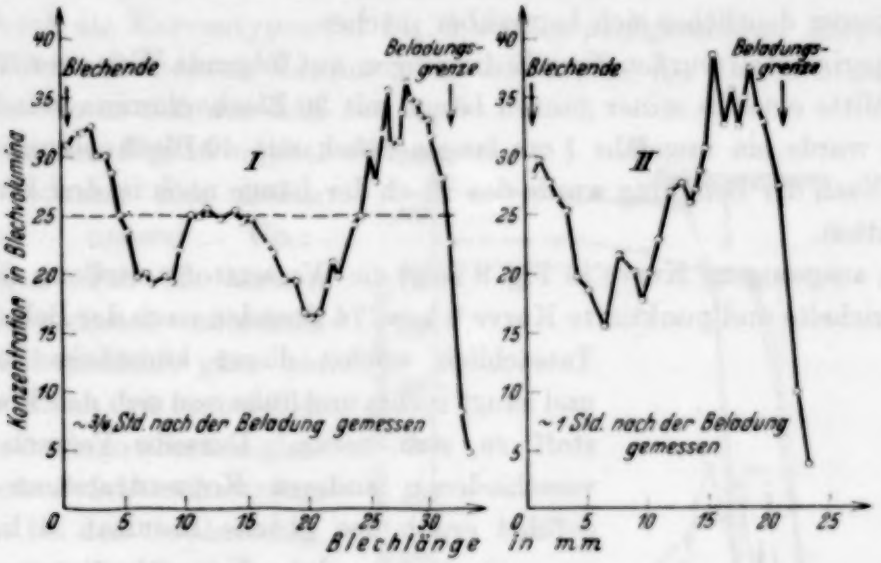


Fig. 8.

Daraus muß man schließen, daß das Ende und die Grenzstelle des beladenen Drahtes sich auf Kosten des mittleren Teiles bereichern. Ein weiteres Anwachsen der Maxima wurde bei diesen schwachen Beladungen nicht beobachtet. Vielmehr flachen sich die Maxima und Minima mit der Zeit ab. Aus anderen Messungen sieht man deutlich, daß Diffusion eintritt, aber natürlich ist mit einer so unregelmäßigen Verteilung keine Messung der Diffusion durchzuführen.

Die Deutung, die wir dieser Erscheinung geben, ist diejenige, daß bei der elektrolytischen Beladung anfänglich in der Oberfläche des Drahtes (wie das auch Coehn bei anderen Gelegenheiten betont) eine größere Konzentration vorhanden ist, als bei gleichmäßiger Verteilung über die ganze Drahtdicke sich berechnet. Somit kann in der Oberfläche eine Zeitlang eine Konzentration größer als 30 Blechvolumina herrschen. Dies führt zur Ausbildung einzelner Fleckchen der 800-Phase, wobei größere Kristallite dieser Konzentration auf Kosten kleinerer wachsen. Nach einer gewissen Zeit diffundiert der Wasserstoff ins Innere (und später zur Seite); dann werden auch die größeren Kristallite wieder abgebaut, bis schließlich und endlich eine

Konzentration unterhalb der 30-Grenze herrscht. Wenn diese Deutung richtig ist, so muß das Wachstum der Maxima und das Auftreten der einzelnen Kristallite bei einer mittleren Beladung über 30 Blechvolumina deutlicher in Erscheinung treten. Verwendet man dabei noch den Kunstgriff, daß man das Maximum nicht durch die unvermeidlich etwas größere Stromdichte an den Enden entstehen läßt, sondern durch künstliche Überbeladung besonders groß macht, so wird auch das Wachstum der größeren Kristallite auf Kosten der kleineren deutlicher sich bemerkbar machen.

Experimentell wurden diese Bedingungen auf folgende Weise verifiziert. In der Mitte eines in seiner ganzen Länge mit 30 Blechvolumina beladenen Bleches wurde ein ungefähr 1 cm langes Stück mit 40 Blechvolumina beladen. Nach der Beladung wurde das Blech der Länge nach in drei Streifen zerschnitten.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 9 zeigt die Wasserstoffverteilung direkt, die gestrichelte und punktierte Kurve 8 bzw. 74 Stunden nach der Beladung. Tatsächlich wächst dieser künstliche Buckel und saugt rechts und links von sich den Wasserstoff zu sich heran. Derselbe Versuch mit verschiedenen anderen Konzentrationen ausgeführt ergab das gleiche Resultat, d. h. nur bei Konzentrationen, die unterhalb von 800 Blechvolumina lagen. Oberhalb der 800-Phase war ein solcher Effekt nicht zu beobachten. Bemerkenswert ist auch, daß, wenn der künstliche Buckel in der Nähe des gewöhnlichen Grenzbuckels liegt, diesen aber von Anfang an schon an Höhe überragt, nur der künstliche Buckel weiter wächst und dabei aus den kleineren Buckeln in seiner Umgebung den Wasserstoff zu sich heransaugt. Das Wachsen des Buckels vollzieht sich in der ersten Zeit nach der Beladung ziemlich schnell, macht dann kaum noch Fortschritte und kommt schließlich ganz zum Stillstand.

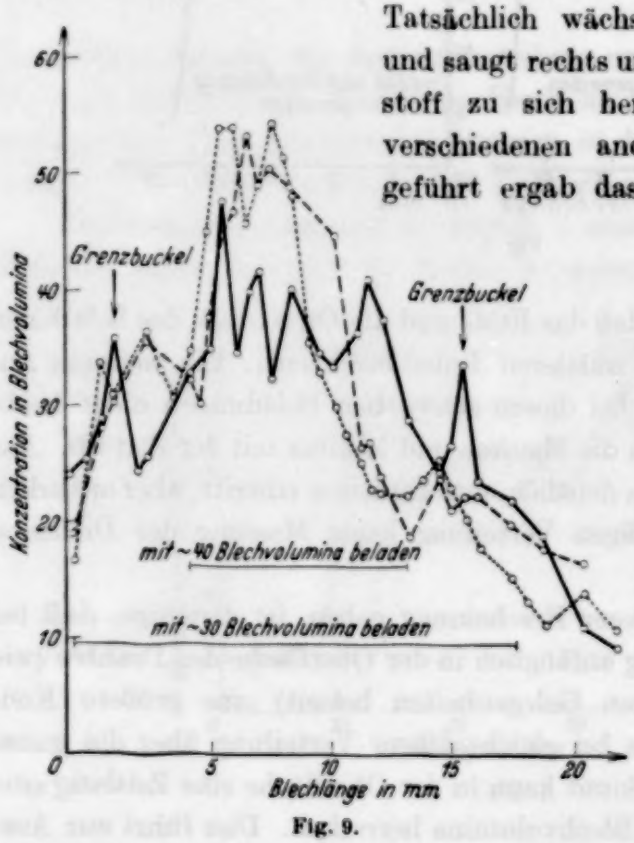


Fig. 9.

Die Messungen bestätigen somit in allen Einzelheiten die oben entwickelten Anschauungen. Daß die Genauigkeit der Meßmethode bei Benutzung der Blechstreifen unvergleichlich größer ist, mag daraus hervorgehen, daß z. B. in den Kurven der Fig. 9 pro Kurve ungefähr 40 Meßpunkte beobachtet wurden. Alle schon oben erwähnten Versuche wurden daher mit diesem Verfahren wiederholt, wobei z. B. die Maxima des Kurventyps der Fig. 3 in eine große Zahl von Nebenmaxima zerfielen.

Auch die Kurventypen der Fig. 2 wurden nachgemessen. Hier ergaben sich keine sekundären Maxima über die Grenze der Beobachtungsfehler hinaus, wie es sich aus dem Beispiel der Fig. 10 ergibt. Das bedeutet eine starke Stütze unserer Überlegungen. Für die kleinen Konzentrationen unterhalb 30 Blechvolumina gilt, wie weiter unten zu besprechen ist, die Aussage über den glatten Verlauf nicht mehr streng.

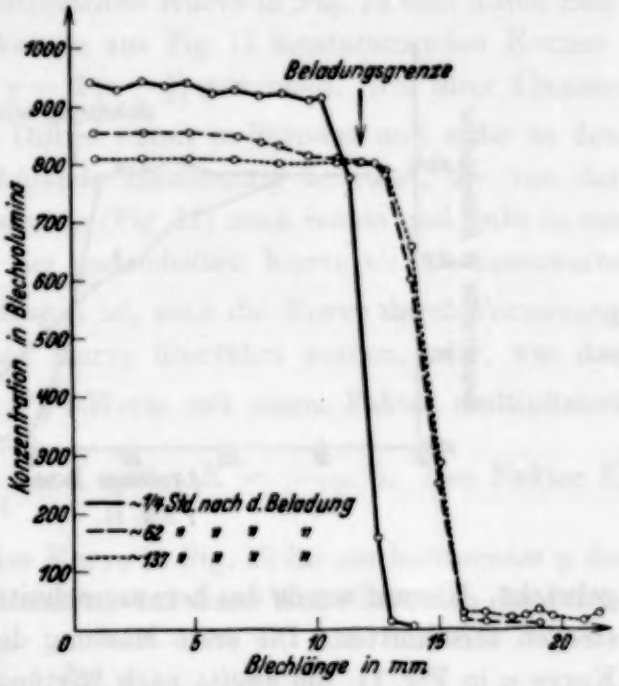


Fig. 10.

Da bei den Coehnschen Messungen dieselbe Anfangsbeladung wie für die Kurven der Fig. 10 benutzt wurde, und auch sonst dieselben Bedingungen herrschten, wird auch bei ihm eine der Fig. 10 analoge Weiterentwicklung der Wasserstoffverteilung eingetreten sein. Aus seinen Angaben und mit Hilfe der hier gewonnenen Resultate kann man berechnen, daß die 800-Phase bei seinen Versuchen sich von der Beladungsgrenze aus über eine Strecke von etwa 3 mm Länge ausgebildet hat. Da er aber mit der Potentialmethode und der photographischen Methode Diffusion über Strecken von etwa 20 mm verfolgt hat, so muß die Empfindlichkeit dieser Indikatoren groß genug gewesen sein, um den Wasserstoffgehalt der niederen Lösungsphase nachzuweisen (siehe S. 436).

Bestimmung der Diffusionskonstanten.

Somit schien das Verhalten des Systems Palladium—Wasserstoff genügend geklärt, um Diffusionsmessungen in den beiden Gebieten zwischen

800 und 1000 und zwischen 0 und 30 Blechvolumina vornehmen zu können. Da in dem ersteren dieser Gebiete die elektrolytische Aufladung zu einer glatten Anfangsverteilung führte, so wurde zuerst dies Gebiet untersucht. Das Verfahren war folgendes:

Ein Blech, dessen größter Teil etwas über 800 Blechvolumina beladen war, wurde so lange in Xylol aufbewahrt, bis für ein 4 cm langes Stück die Wasserstoffkonzentration durch Abdiffundieren des Überschusses auf 800 Blechvolumina gesunken war. Dieses 4 cm lange Stück wurde herausgeschnitten und zur Hälfte auf die Konzentration von 945 Blechvolumina

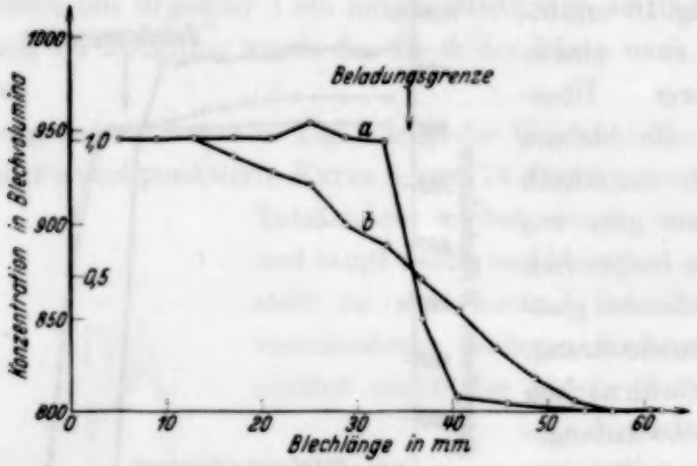


Fig. 11.

gebracht. Hierauf wurde das herausgeschnittene Stück seinerseits in Längsstreifen zerschnitten. Die erste Messung direkt nach der Beladung ergab Kurve *a* in Fig. 11, die zweite nach 25stündiger Diffusion Kurve *b*.

Es ergab sich somit eine schöne Diffusionskurve, die nach der auf den S. 439 bis 440 entwickelten Gleichung den Diffusionskoeffizienten zu berechnen gestattete. Da die rechnerische Auswertung, wie oben erwähnt, umständlich ist, wurde eine graphische Methode benutzt. Die Lösung der allgemeinen Diffusionsgleichung für diesen speziellen Fall war (siehe S. 440):

$$c\,(x,t) = \frac{1}{2}\left(1 + \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right),$$

wo

$$\Phi\,(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-z^2}\,\mathrm{d}\,z$$

ist.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 12 entspricht der Funktion:

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} \, \mathrm{d}z.$$

Hierbei gehört zu einem bestimmten y_0 der Kurve, das gleich $2(c_0 - \frac{1}{2})$ ist, ein z_0, für welches gilt:

$$Z_0 = \frac{x_0}{2\sqrt{D t_0}}.$$

Die Ordinatenwerte der gestrichelten Kurve in Fig. 12 sind durch Einsetzen der von den Diffuisonskurven aus Fig. 11 herstammenden Konzentrationswerte in die Gleichung $y = 2(c - \frac{1}{2})$ gewonnen. Auf ihrer Abszisse ist $x/\sqrt{t}$ aufgetragen, wo t die Diffusionszeit in Stunden und x die zu den einzelnen Konzentrationen gehörende Entfernung bedeutet, die von der Beladungsgrenze der Diffusionskurve (Fig. 11) nach rechts und links in cm abgegriffen wird. Da nun bei der gestrichelten Kurve als Abszissenwerte statt $x/2\sqrt{Dt}$ nur $x/\sqrt{t}$ aufgetragen ist, muß die Kurve durch Verzerrung der Abszisse in die ausgezogene Kurve überführt werden, oder, was das gleiche bedeutet, müssen die $x/\sqrt{t}$-Werte mit einem Faktor multipliziert werden. Also $K\frac{x}{\sqrt{t}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ und weiter $K = \frac{1}{2\sqrt{D}}$[1]. Den Faktor K erhält man, indem man bei jeder Kurve in Fig. 12 für ein bestimmtes y die dazugehörige Abszissengröße ausmißt. Auf diese Weise läßt sich die Diffusionskonstante D bestimmen.

Die Methode ergibt einen sehr guten Mittelwert, da man aus allen Messungen mit den verschiedensten Diffusionszeiten Punkte für die Lagebestimmung der gestrichelten Kurve erhält.

Die Diffusionskonstante der obigen Messung beträgt

$$D = 9{,}8 \cdot 10^{-5} \, \mathrm{cm^2/sec}.$$

Die Möglichkeit, auch bei niederen Konzentrationen unter-

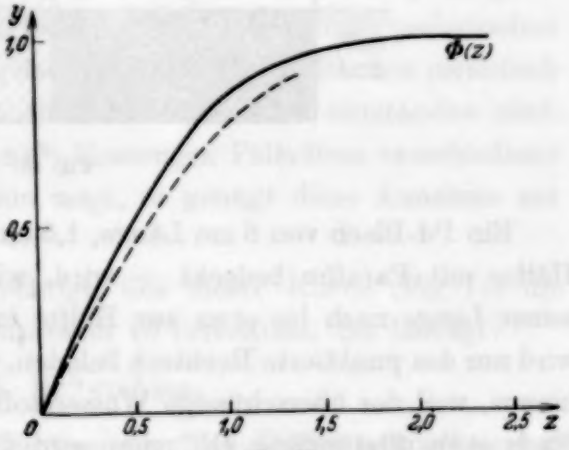


Fig. 12.

[1]) In dem Spezialfall, daß beide Kurven von Anfang an zusammenfallen, ist $2\sqrt{D} = 1$.

halb 30 Blechvolumina den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, ist vorhanden, wenn es gelingt, von Anfang an jede Unebenheit der Beladung zu vermeiden.

Statt ein Pd-Blech nur in wenigen Minuten auf 25 Blechvolumina zu beladen, wurde die Beladungszeit auf 14 Stunden ausgedehnt, weil man hoffen konnte, auf diese Art eine gleichmäßige Wasserstoffverteilung zu erreichen. Da wegen der hierzu benötigten sehr geringen Stromstärke auch die Spannung weit unter der Grenzspannung lag, sank der Strom infolge der einsetzenden Polarisation dauernd wieder ab. Ein ständiges Nachregulieren wurde dadurch vermieden, daß in den Stromkreis eine gewöhnliche Gitterröhre geschaltet wurde, die den Strom, weil das Sättigungsgebiet ihrer Charakteristik benutzt wurde, völlig konstant hielt. Mit einer Stromstärke von 10^{-4} Amp. dauerte die Beladung eines 4,7 cm langen Bleches (10 mm breit und 0,05 mm dick) rund 14 Stunden. Aber auch diese Messungen ergaben Kurven der früheren Form, also ein Auftreten der beiden Buckel.

Eine Diffusionskurve ohne den ausgeprägten Grenz- und Endbuckel zu erhalten, glückte schließlich mit folgender Beladungsart. Es wurde durch Diffusion beladen, da — wie wir gesehen haben — durch elektrolytische Beladung keine gleichmäßige Wasserstoffverteilung erreicht werden konnte, wie es auch nach den theoretischen Ausführungen weiter oben nicht anders zu erwarten war. Die experimentelle Ausführung geht aus Fig. 13 hervor.

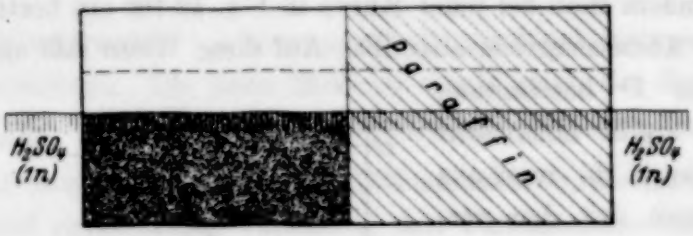


Fig. 13.

Ein Pd-Blech von 6 cm Länge, 1,5 cm Breite und 0,1 mm Dicke — zur Hälfte mit Paraffin bedeckt — wird, wie aus der Zeichnung ersichtlich, seiner Länge nach bis etwa zur Hälfte in Schwefelsäure getaucht. Somit wird nur das punktierte Rechteck beladen, und zwar über 800 Blechvolumina hinaus, weil der überschüssige Wasserstoff am gleichmäßigsten diffundiert. Nach etwa 40stündiger Diffusion wird das Blech längs der gestrichelten Linie durchgeschnitten. Die Hälfte des abgeschnittenen Streifens ist jetzt durch Diffusion gleichmäßig durch die ganze Blechdicke hindurch beladen. Da jedoch der für die Durchführung der Rechnung notwendige Steilabfall

nicht auf diese Weise erzielbar ist, wurde die völlige Befreiung des nicht beladenen Teiles von eingewanderten Wasserstoffspuren durch vorsichtige Oxydation des nicht beladenen Teiles bis ein Stück weit über die ursprüngliche Beladungsgrenze hinaus herbeigeführt. Daß es gelang, zeigen die Messungen.

Die Kurve in Fig. 14 zeigt die Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs in solch einem Streifen 21 Stunden nach erfolgter Oxydation.

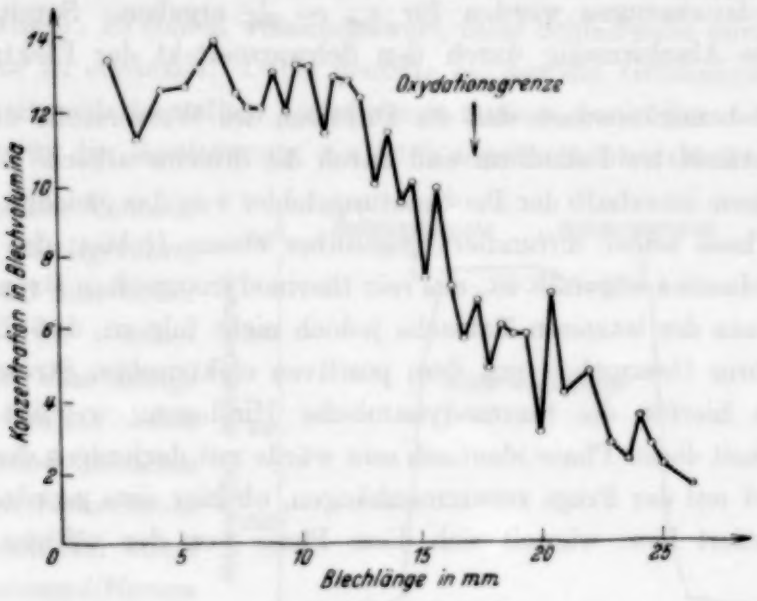


Fig. 14.

Es ist eine in ihrem Gesamtverlauf einwandfreie Diffusionskurve mit ziemlich gleichmäßig periodischen Schwellungen. Die Meßgenauigkeit beträgt ungefähr ein Fünftel der Buckelhöhe. Der Grund dieser periodischen Schwankungen könnte darin liegen, daß beim Walzen des Bleches periodisch angeordnete härtere und weichere Stellen des Metalles entstanden sind. Da nach Tammanns[1]) und Coehns[2]) Messungen Palladium verschiedener Härte Unterschiede in der Diffusion zeigt, so genügt diese Annahme zur Deutung der Schwankungen.

Jedenfalls ist man wohl berechtigt, aus dieser Kurve (Fig. 14) die Diffusionskonstante bei Zimmertemperatur zu berechnen. Sie beträgt:

$$D = 9{,}5 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm^2/sec.}$$

Als das Gesamtresultat der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten müssen wir dies bezeichnen, daß der Diffusionskoeffizient in beiden Lösungs-

[1]) G. Tammann u. J. Schneider, ZS. f. anorg. Chem. **172**, 43, 1928. — [2]) Siehe Fußnote 4, S. 435.

phasen zwischen 0 und 30 und 800 und 1000 Blechvolumina innerhalb der Meßfehler den gleichen Wert von $\sim 9{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec hat. Setzen wir diesen Wert in die Gleichung

$$\frac{u}{D} = \frac{n \cdot e_{\text{eff.}}}{p}$$

ein und benutzen die Coehnschen Werte für die Beweglichkeit aus den Potentialmessungen [1]), so ergibt sich für $e_{\text{eff.}} \sim \frac{1}{500}$. Die Werte aus den Widerstandsmessungen würden für $e_{\text{eff.}} \sim \frac{1}{900}$ ergeben. Somit liegt eine sehr starke Abschirmung durch den Schwarmeffekt der Elektronen vor.

Es ist bemerkenswert, daß die Diffusion des Wasserstoffs durch praktisch unverändertes Palladium und durch die intermetallische Verbindung der 800 Phase innerhalb der Beobachtungsfehler von der gleichen Größe ist. Die 800-Phase selbst diffundiert gegenüber einem Gebiet, das mit etwa 30 Blechvolumina angefüllt ist, aus rein thermodynamischen Gründen nicht. Man darf aus der letzteren Tatsache jedoch nicht folgern, daß diese Phase nicht in ihrer Gesamtheit mit dem positiven elektrischen Strom wandern würde, da hierfür die thermodynamische Hinderung wegfällt. Ob die Beweglichkeit dieser Phase identisch sein würde mit derjenigen der Lösungsphase, wird mit der Frage zusammenhängen, ob hier eine geordnete Mischphase existiert bzw. wieweit sich diese Phase von der völligen Ordnung entfernt.

Zusammenfassung.

Es wird durch Diffusionsmessungen von Wasserstoff im Palladium festgestellt, daß bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0 und 30 und zwischen 800 und 1000 Metallvolumina Lösungsphasen des Wasserstoffs bestehen, in denen ungehindert Diffusion stattfindet. Der Diffusionskoeffizient ist in beiden Fällen der gleiche und beträgt: $D = 9{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Die Phase 800 Blechvolumina = 0,64 H/Pd, die sich bei einer mittleren Beladung von 30 Metallvolumina an ausbildet, diffundiert als solche nicht, sobald in der Umgebung eine Wasserstoffkonzentration von etwa 30 Metallvolumina existiert. Es wird gezeigt, daß die Coehnschen Beweglichkeitsmessungen sich ebenfalls auf die Beweglichkeit der gelösten Phasen beziehen, während über die Beweglichkeit der 800-Phase nichts ausgesagt werden kann. Aus dem Verhältnis Beweglichkeit zu Diffusion der Lösungsphasen wird die effektive Ladung der Protonen im Palladium bestimmt und gleich einem

[1]) Siehe Fußnote 4, S. 435.

kleinen Bruchteil der Elementarladung gefunden. Es besteht somit eine starke Abschirmung (Schwarmeffekt der freien Elektronen um die Protonen).

Nachschrift.

In der vorliegenden Arbeit wurde nachgewiesen, daß die Coehnschen Messungen der Ionenbeweglichkeit sich auf den Wasserstoff der Lösungsphase kleiner Konzentration beziehen, für den auch der Diffusionskoeffizient bestimmt wurde. Es schien wünschenswert, diese Schlußweise durch direkte Experimente zu ergänzen. Dabei genügte es, nur die Größenordnung der Beweglichkeit nach demselben Verfahren zu messen, das in der voranstehenden Arbeit für die Bestimmung der Diffusionskonstanten benutzt wurde.

Ein solcher Versuch wurde durchgeführt, indem ein 0,1 mm dicker Pd-Draht in seiner Mitte über eine Länge von 3,5 cm hin bis ~ 800 Drahtvolumina beladen wurde. Dann wurde Strom hindurchgeschickt, wobei die Spannungsdifferenz 0,25 Volt pro cm betrug. Nach 22stündigem Stromdurchgang wurde die Wasserstoffverteilung gemessen. Die Drahttemperatur betrug etwa 35° C, wie mit Hilfe von Widerstandsmessungen ermittelt wurde. Es ergab sich ein Kurvenbild, das einfach zu interpretieren ist (siehe Fig. 15).

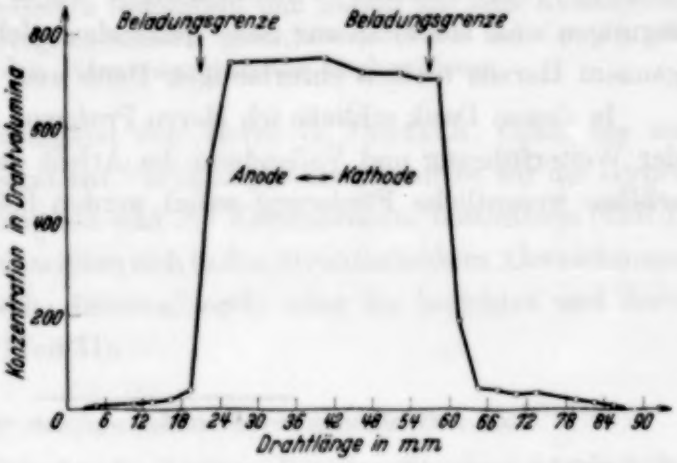


Fig. 15.

Das Gebiet hoher Konzentration hat sich unter Absinken auf etwa 730 Drahtvolumina um einige Millimeter in Richtung auf die Kathode zu verlagert. Hieraus darf man nicht schließen, daß das Gebiet hoher Konzentration (dessen Sättigung mit der Temperatur abnimmt, siehe Sieverts) sich als Ganzes in Richtung auf die Kathode bewegt. Vielmehr scheint nur der Überschußwasserstoff einseitig in Richtung auf die Kathode hin abgewandert und an der kathodischen Seite zum Aufbau der Phase hoher Konzentration verwandt zu sein.

Dagegen erlaubt die unsymmetrische Verschiebung des Wasserstoffs kleiner Konzentration in die anfänglich unbeladenen Gebiete, gerade wie bei den Coehnschen Versuchen, eine Bestimmung der Beweglichkeit.

Dazu wird der Kurvenabfall auf beiden Seiten bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse extrapoliert. Es ergibt sich eine Verschiebung von 5 mm in Richtung auf die Kathode. Die daraus berechnete Beweglichkeit beträgt $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm/sec für 1 Volt/cm. Die von Coehn nach der Methode der Potentialmessung gewonnenen Werte sind bei gleicher Temperatur halb so groß. Diese Übereinstimmung genügt für den oben genannten Zweck. Legt man den hier gemessenen Wert zugrunde, so würde $e_{\text{eff.}} = \frac{1}{250}\, e$ sein, was ebenfalls das Vorhandensein einer starken Abschirmung durch Schwarmbildung beweist.

Thema und Grundgedanke der vorliegenden Arbeit stammen von meinem hochverehrten Lehrer Professor Dr. J. Franck. Er hat mir im ganzen Verlauf meiner Untersuchungen durch immer wieder neue Anregungen und Hinweise zur Seite gestanden. Ich spreche ihm hierfür von ganzem Herzen meinen ehrerbietigen Dank aus.

In diesen Dank schließe ich Herrn Professor Dr. Cario ein, der mir bei der Weiterführung und Vollendung der Arbeit durch seine wertvollen Ratschläge wesentliche Förderung zuteil werden ließ.

(Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik,
Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über Abweichungen des Atomkerns von der Kugelsymmetrie.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam[1]).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1935.)

Teil I: Die mechanischen Kernmomente von $Eu^{151, 153}$ werden beide zu 5/2 bestimmt, das Verhältnis der magnetischen Momente $\mu_{151} : \mu_{153}$ ist 2,2. Es wird eine Regel für die Spine der Elemente mit ungerader Ordnungszahl und mit 2 Isotopen angegeben. — Teil II: Es werden beim Eu Abweichungen der Hyperfeinstrukturbilder vom cos-Gesetz festgestellt und daraus auf eine Abweichung des Atomkerns von der Kugelsymmetrie geschlossen. Auch bei Cp, In, Sb und Hg werden Kernunsymmetrien nachgewiesen.

Durch die Liebenswürdigkeit von Herrn G. Jantsch, Graz, der uns ein reines Europium-Präparat zur Verfügung stellte, konnten wir die Hyperfeinstruktur von Eu untersuchen und die Kernmomente bestimmen (Teil I). Im Laufe der Untersuchung zeigten sich in den Strukturbildern Abweichungen vom cos-Gesetz (Landésche Intervallregel), über die berichtet und deren Ursache diskutiert wird (Teil II).

I. Bestimmung der mechanischen Kernmomente von $Eu^{151, 153}$.

Die Aufspaltungsbilder der Eu-Linien, die wir mit einer kürzlich beschriebenen Lichtquelle[2]) erhalten haben, zeigen zahlreiche Komponenten. Diejenigen Linien, deren Gesamtaufspaltung groß genug ist, um das Struktur-

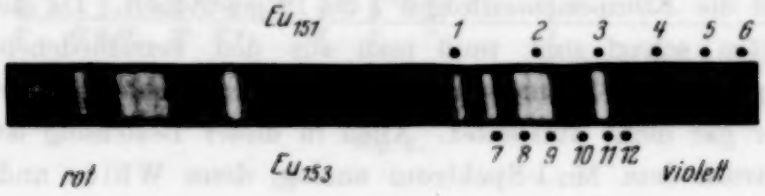


Fig. 1.

bild in die einzelnen Komponenten auflösen zu können, haben sehr ähnliche Bilder. In Fig. 1 ist ein solches typisches Linienbild wiedergegeben. Es handelt sich um die Linie λ 5831.

---

[1]) Der eine von uns (Th. Schmidt) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung eines Stipendiums, das ihm den Aufenthalt in Potsdam ermöglicht. — [2]) H. Schüler u. H. Gollnow, ZS. f. Phys. **93**, 611, 1935.

Wie in der Figur angegeben ist, haben wir es mit zwei übereinanderliegenden Folgen von je 6 Komponenten zu tun, die nach abnehmenden Intensitäten und kleiner werdenden Abständen geordnet sind. Die eine Folge ist mit 1 bis 6, die andere mit 7 bis 12 bezeichnet. Die beiden Linienfolgen entsprechen den beiden Isotopen 151 und 153. In Übereinstimmung mit Astons Messungen[1]), der die Häufigkeit der beiden Isotope zu 50,6 bzw. 49,4% bestimmt hat, haben die Komponenten 1 und 7, 2 und 8 usw. die gleichen Intensitäten. Russell und King[2]) haben eine teilweise Termanalyse des Eu I-Spektrums durchgeführt und weisen auf seine Ähnlichkeit mit dem Mn I-Spektrum hin. Diese Analogie kommt auch in den Hyperfeinstrukturbildern zum Ausdruck, wodurch die Richtigkeit der Analyse bestätigt wird. Von den durch Russell und King eingeordneten Linien haben wir besonders λ 7106, 6865, 6018 beobachten können. Sie entsprechen den in Fig. 2 dargestellten Übergängen.

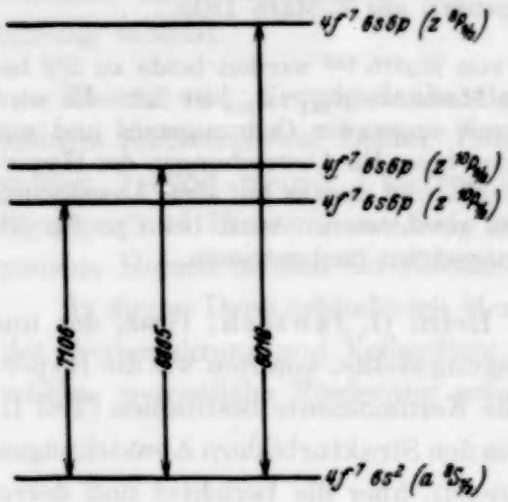


Fig. 2.

$a\,^8S_{7/2}$ ist der Grundterm des Spektrums. In Fig. 3 ist das Schema der Aufspaltungsbilder dieser drei Linien wiedergegeben, und zwar sind die Komponentenabstände in $\Delta\nu$ (10^{-3} cm^{-1}) angegeben. Die einzelnen Komponenten sind in derselben Weise wie in Fig. 1 bezeichnet. Der Deutlichkeit halber sind die Komponentenfolgen 7 bis 12 gestrichelt. Da die einzelnen Komponenten scharf sind, muß man aus den verschiedenen Gesamtaufspaltungen der drei Linien schließen, daß der gemeinsame Term $a\,^8S_{7/2}$ wenig oder gar nicht aufspaltet. Auch in dieser Beziehung ist also das Eu I-Spektrum dem Mn I-Spektrum analog, denn White und Ritschl stellen bei den entsprechenden Linien des Mn I das gleiche fest[3]). Dadurch, daß nur die oberen Terme dieser Linien aufspalten, geben uns die Strukturbilder sofort die Lage der Hyperfeinstrukturniveaus dieser Terme an.

Da beide Isotope in die gleiche Zahl von Komponenten aufspalten, haben sie beide das gleiche mechanische Kernmoment, und zwar ergibt

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **146**, 46, 1934. — [2]) H. N. Russell u. A. S. King, Phys. Rev. **46**, 1023, 1934. — [3]) H. E. White u. R. Ritschl, Phys. Rev. **35**, 1146, 1930.

sich dieses aus der Zahl 6 der Komponenten zu $I = {}^5/_2$ $(2I + 1 = 6)$. Aus dem Verhältnis der Gesamtaufspaltung der beiden Komponentenfolgen erhält man für das Verhältnis der magnetischen Kernmomente der beiden Isotope den Wert 2,2. Bei allen drei Linien liegen die stärksten Komponenten nach Violett, das bedeutet, daß beide magnetischen Momente

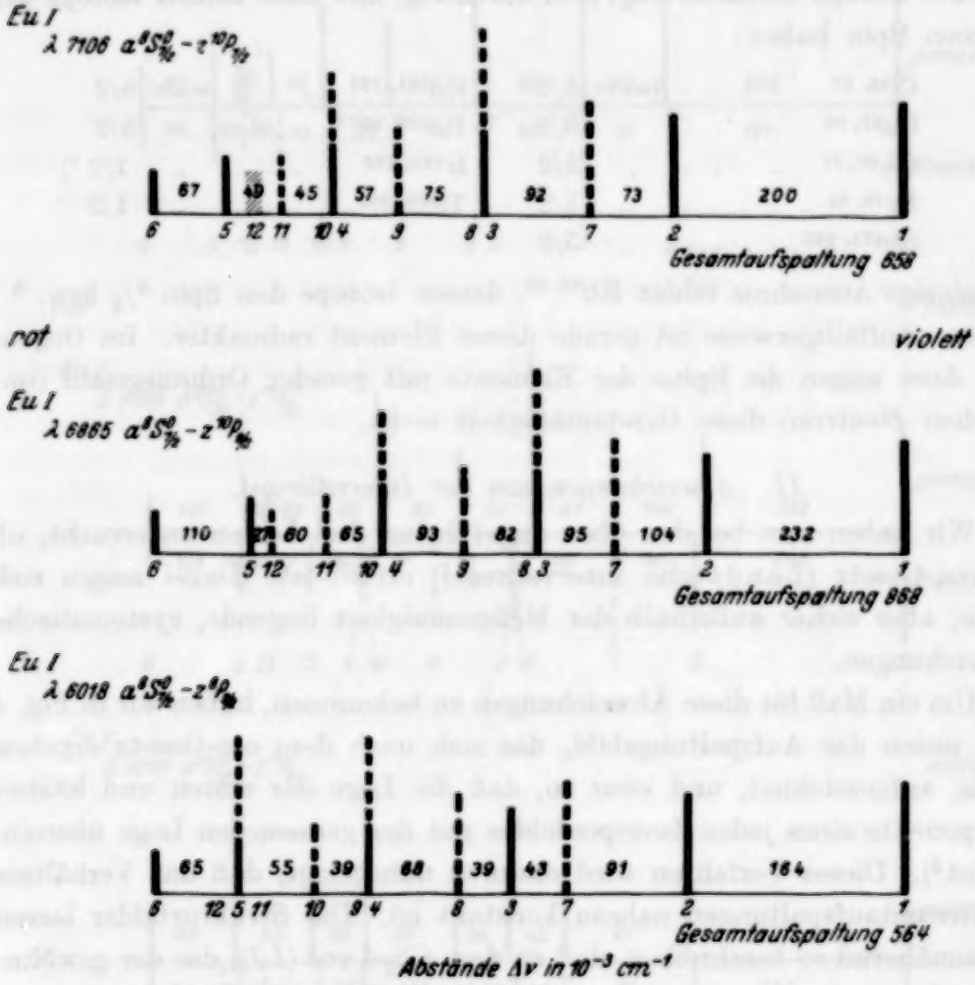


Fig. 3.

positiv sind, wie bisher immer bei den Kernen, die ein ungerades Proton enthalten, festgestellt wurde. Mit Hilfe der theoretischen Intensitäten und Abstände lassen sich die Schwerpunkte beider Isotopenbilder berechnen. Der Schwerpunkt des weit aufspaltenden Isotops liegt in allen drei Linien um etwa den gleichen Wert von 120 Einheiten gegen den Schwerpunkt des geringer aufspaltenden Isotops nach Violett verschoben. Aus den Elektronenkonfigurationen der Terme geht hervor, daß der Grundterm, weil er ein s^2-Term ist, eine größere Isotopenverschiebung besitzt als die

oberen Terme, die sp-Konfigurationen sind. Daraus folgt mit Hilfe der bekannten Eigenschaften der Isotopenverschiebung, daß Eu^{151} die große und Eu^{153} die kleine Aufspaltung besitzt, es ist $\mu_{151} : \mu_{153} = 2{,}2$.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir auf folgende Regel hinweisen: Bei den Elementen mit ungerader Ordnungszahl (ungeradem Proton), die zwei Isotope besitzen, zeigt sich durchweg, daß diese beiden Isotope den gleichen Spin haben:

$Cl^{35, 37}$	beide 5/2	$Eu^{151, 153}$	beide 5/2
$Cu^{63, 65}$	„ 3/2	$Re^{185, 187}$	„ 5/2
$Ga^{69, 71}$	„ 3/2	$Ir^{191, 193}$	„ 1/2 [1])
$Br^{79, 81}$	„ 3/2	$Tl^{203, 205}$	„ 1/2
$Sb^{121, 123}$	„ 5/2		

Die einzige Ausnahme bildet $Rb^{85, 87}$, dessen Isotope den Spin $^5/_2$ bzw. $^3/_2$ haben. Auffälligerweise ist gerade dieses Element radioaktiv. Im Gegensatz dazu zeigen die Spine der Elemente mit gerader Ordnungszahl (ungeradem Neutron) diese Gesetzmäßigkeit nicht.

11. Abweichungen von der Intervallregel.

Wir haben nun bei den oben angeführten drei Linien untersucht, ob das cos-Gesetz (Landésche Intervallregel) erfüllt ist. Dabei zeigen sich kleine, aber sicher außerhalb der Meßgenauigkeit liegende, systematische Abweichungen.

Um ein Maß für diese Abweichungen zu bekommen, haben wir in Fig. 4 nach unten das Aufspaltungsbild, das sich nach dem cos-Gesetz ergeben würde, aufgezeichnet, und zwar so, daß die Lage der ersten und letzten Komponente eines jeden Isotopenbildes mit der gemessenen Lage übereinstimmt [2]). Dieses Verfahren wird dadurch nahegelegt, daß das Verhältnis der Gesamtaufspaltungen nahezu konstant ist. Die Strukturbilder lassen sich annähernd so beschreiben, daß zu dem Glied cos (IJ), das der gewöhnlichen Intervallregel entspricht, noch ein Glied $\cos^2 (IJ)$ hinzukommt, dessen Koeffizient klein gegenüber dem Koeffizienten des cos-Gliedes ist. Die Störung folgt also in erster Näherung einem $\cos^2$-Gesetz. Solche Abweichungen wären an und für sich zu erwarten, wenn es sich um Störungen durch benachbarte Terme handelt, und zwar sollten sie sich hier durch

[1]) Eigene vorläufige Resultate. — [2]) Direkt ist das nur bei λ 6865 möglich. Bei den anderen Linien haben wir die Gesamtaufspaltung von 153 durch Verkleinerung der Gesamtaufspaltung von 151 im Verhältnis 1 : 2,22 berechnet. Das ist gerechtfertigt, da wir bei allen Linien, wo die Komponente 12 frei liegt und wir das Verhältnis der Gesamtaufspaltungen bestimmen können, immer sehr annähernd den gleichen Wert gefunden haben.

ein Glied $c \cdot \mu^2 \cdot \cos^2$ darstellen lassen, wo c nur von der Elektronenkonfiguration der Terme abhängt (μ = magnetisches Kernmoment)[1]). Ein gleiches

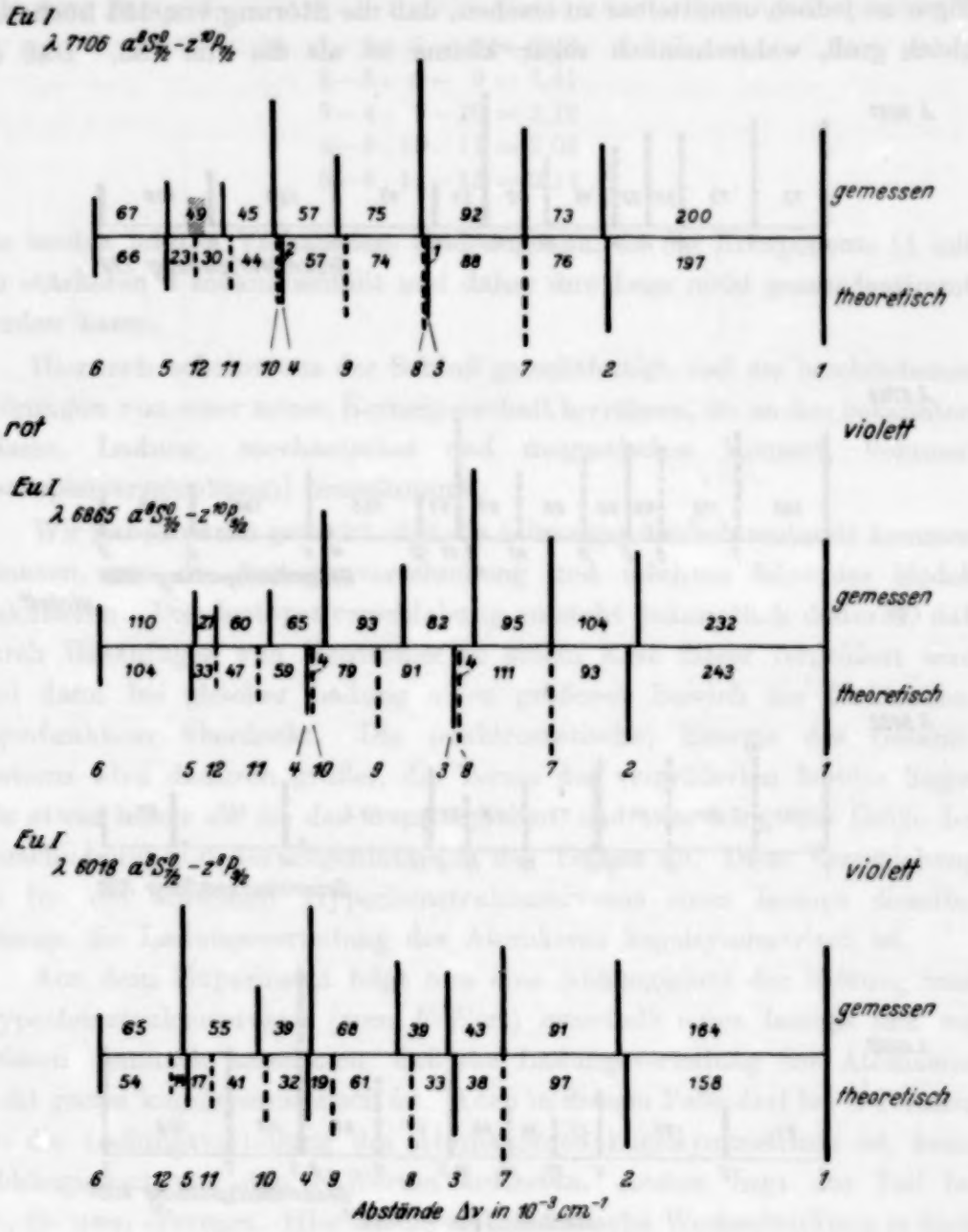


Fig. 4.

Glied $c \cdot \mu^2 \cdot \cos^2$ könnte von den bisher vernachlässigten Gliedern der Dirac-Gleichung herrühren, die das Vektorpotential des Kernspins $\mathfrak{A} = \frac{[\vec{\mu} \cdot \mathfrak{r}]}{r^3}$ quadratisch enthalten.

[1]) H. B. G. Casimir, ZS. f. Phys. **77**, 811, 1932.

In beiden Fällen sollten also entsprechend dem Verhältnis $\mu^2_{151} : \mu^2_{153} \sim 5$ die Störungen von Eu^{151} fünfmal größer sein als die von Eu^{153}. Aus der Figur ist jedoch unmittelbar zu ersehen, daß die Störung von 151 höchstens gleich groß, wahrscheinlich sogar kleiner ist als die von 153. Daß die

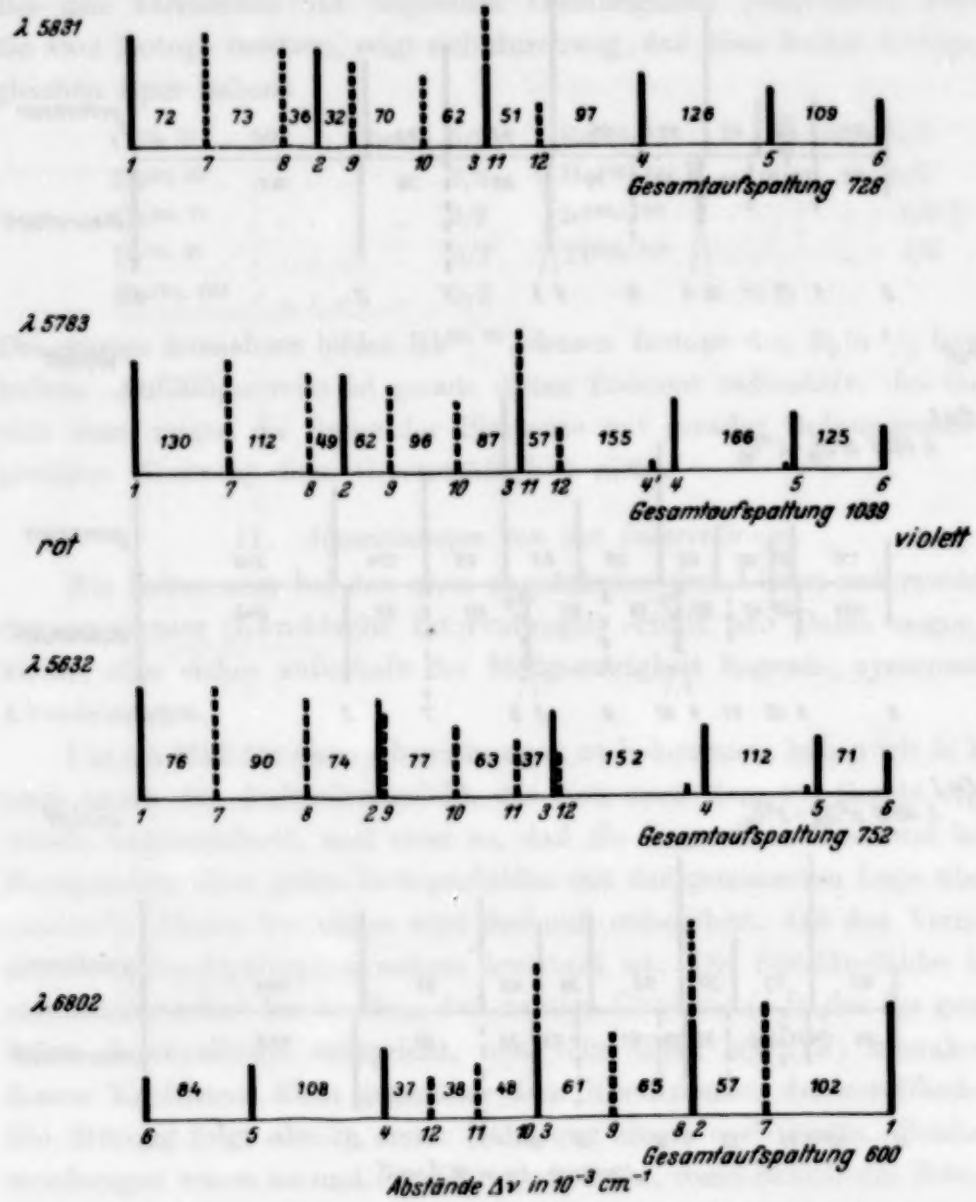


Fig. 5. Die bei λ 5783 und 5632 neben 4 und 5 eingezeichneten schwachen Komponenten weisen auf eine geringe Aufspaltung auch des zweiten Terms hin.

Störungen sehr häufig sind, zeigt Fig. 5, in der einige weitere Linien aufgezeichnet sind. Von diesen Linien sind zwar die J-Werte der Terme nicht bekannt und wir können daher die absoluten Größen der Störungen nicht angeben. Das Vorhandensein von Störungen kann man aber dadurch er-

schließen, daß die Verhältnisse der entsprechenden Komponentenabstände von 151 und 153 nicht den konstanten Wert 2,2 haben. Für λ 5831 ergibt sich zum Beispiel:

$$\begin{aligned} 1-2 &: 7-8 = 2{,}48 \\ 2-3 &: 8-9 = 2{,}41 \\ 3-4 &: 9-10 = 2{,}12 \\ 4-5 &: 10-11 = 2{,}03 \\ 5-6 &: 11-12 = 2{,}14 \end{aligned}$$

Die beiden letzten Verhältnisse sind ungenau, da die Komponente 11 mit der stärkeren 3 zusammenfällt und daher ihre Lage nicht genau bestimmt werden kann.

Hiernach scheint uns der Schluß gerechtfertigt, daß die beschriebenen Störungen von einer neuen Kerneigenschaft herrühren, die zu den bekannten [Masse, Ladung, mechanisches und magnetisches Moment, Volumen (Isotopenverschiebung)] hinzukommt.

Wir haben daran gedacht, daß die Störungen ähnlich zustande kommen könnten, wie die Isotopenverschiebung und möchten folgendes Modell diskutieren. Die Isotopenverschiebung entsteht bekanntlich dadurch, daß durch Hinzufügen von Neutronen zu einem Kern dieser vergrößert wird und dann bei gleicher Ladung einen größeren Bereich der Elektroneneigenfunktion überdeckt. Die (elektrostatische) Energie des Gesamtsystems wird dadurch größer, die Terme des vergrößerten Isotops liegen alle etwas höher als die des ursprünglichen, und zwar hängt die Größe der Verschiebung von der Eigenfunktion des Termes ab. Diese Verschiebung ist für die einzelnen Hyperfeinstrukturniveaus eines Isotops dieselbe, solange die Ladungsverteilung des Atomkerns kugelsymmetrisch ist.

Aus dem Experiment folgt nun eine Abhängigkeit der Störung vom Hyperfeinstrukturniveau (vom F-Wert) innerhalb eines Isotops und wir müssen demnach annehmen, daß die Ladungsverteilung des Atomkerns nicht genau kugelsymmetrisch ist. Auch in diesem Falle darf bei S-Termen, wo die Ladungsverteilung des Atomäußeren kugelsymmetrisch ist, keine Abhängigkeit von den F-Werten auftreten. Anders liegt der Fall bei P-, D- uws. -Termen. Hier ist die elektrostatische Wechselwirkung je nach der Stellung des Kernvektors I zum Impulsvektor J des Atomäußeren verschieden. Wir werden im folgenden nur solche Terme betrachten. Je nach der Form der Eigenfunktionen müssen wir zwei Fälle unterscheiden, die wir mit I und II bezeichnen (s. Fig. 6).

Hier ist stark schematisch vereinfacht die Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktion von Θ (Winkel gegen die J-Achse) für P-, D-, usw. -Terme ge-

zeichnet. Die Figuren sind rotationssymmetrisch um die J-Achse zu denken. Die beiden Fälle entsprechen den beiden Möglichkeiten, daß die größte Dichte der Eigenfunktion in der Richtung von J (Fall II) bzw. senkrecht dazu (Fall I) liegt. Bei Termen, deren resultierendes Bahnmoment nur

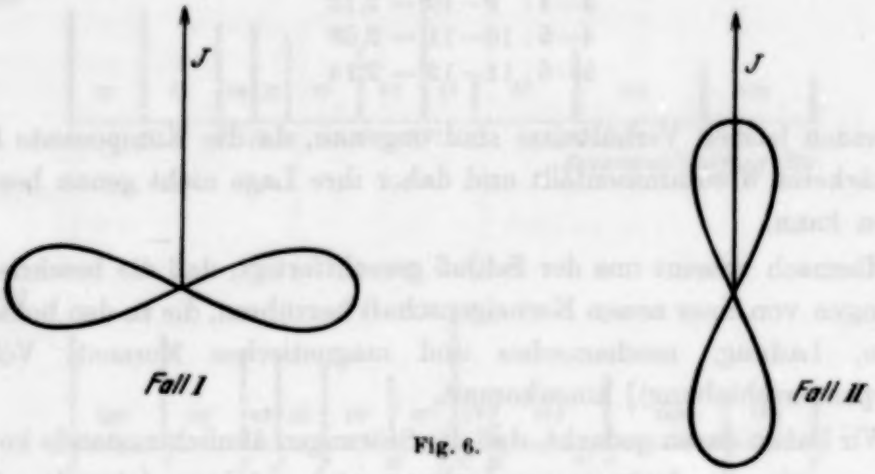


Fig. 6.

von einem Elektron herrührt, wird Fall I dann vorliegen, wenn das Bahnmoment L parallel zu J, Fall II, wenn L senkrecht zu J steht. Als einfachste Form für einen nicht kugelsymmetrischen Kern nehmen wir einen Kern etwa von der Form eines Rotationsellipsoids, dessen Rotationsachse die I-Achse ist, an.

In Fig. 7 ist nun über die Elektroneneigenfunktionen der Fig. 6 ein solcher Kern in zwei Lagen gezeichnet: einmal sind I und J parallel (a), das andere Mal senkrecht zueinander (b). Der dritte Fall, daß I und J antiparallel sind, liefert in unserem groben Schema das gleiche wie a. Wir schließen nun in Analogie zur Isotopenverschiebung, daß die Terme, in denen der Kern mehr von der Elektroneneigenfunktion überdeckt, höher liegen. In unserem Schema liegt also Ia energetisch höher als Ib, dagegen IIa tiefer als IIb. Nun entspricht innerhalb der einzelnen Hyperfeinstrukturniveaus die Lage a den größten bzw. kleinsten F-Werten, b den mittleren F-Werten ($\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$). Wir haben also im Falle I zu erwarten, daß die mittleren F-Werte gegenüber den äußeren nach unten, in Falle II nach oben verschoben sind. Die dabei zu erwartenden Abweichungen vom cos-Gesetz sind schematisch für den Fall $I = {}^5/_2$, $J = {}^9/_2$ rechts in Fig. 7 gezeichnet, wobei die äußersten Komponenten zur Deckung gebracht sind. Aus unserem Modell geht hervor, daß die Abweichungen in erster Näherung einem $\cos^2$-Gesetz folgen.

Die beim Europium gefundenen Abweichungen vom cos-Gesetz sind, wie oben bereits gezeigt, von der gleichen Art. Darüber hinaus zeigt sich auch, daß der Richtungssinn der Abweichungen bei den einzelnen Linien mit unserer Modellvorstellung im Einklang ist.

Bei dem Termtriplett $^{10}P_{7/2,\ 9/2,\ 11/2}$ gehören die Terme $^{10}P_{7/2,\ 11/2}$ zum Fall I, $^{10}P_{9/2}$ zum Fall II. (Das kann man sich leicht durch Aufzeichnung

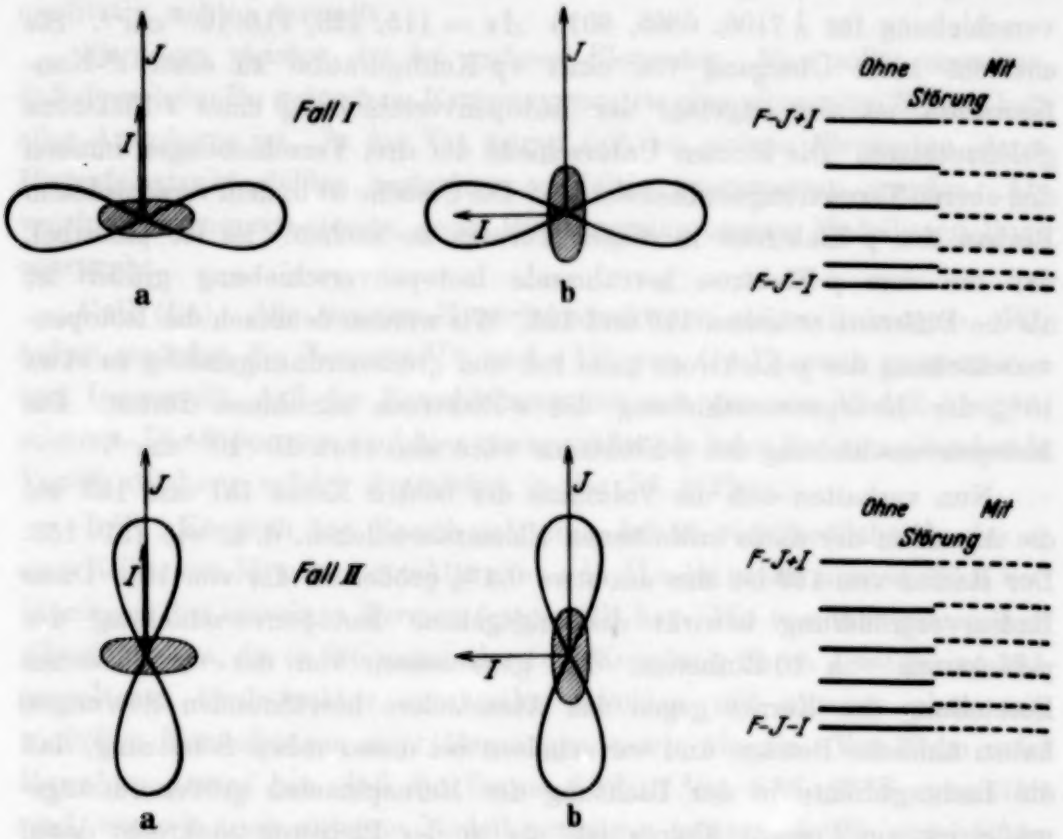


Fig. 7.

des Vektorschemas für L, S und J klarmachen.) Bei den Linien 7106 und 6865, die von den Termen $^{10}P_{7/2,\ 9/2}$ ausgehen, sind in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen die mittleren F-Werte nach Rot bzw. nach Violett verschoben. Weiter beobachtet man von dem Termtriplett $^{8}P_{5/2,\ 7/2,\ 9/2}$ in der Linie 6018 den zum Fall I gehörigen $^{8}P_{9/2}$-Term. Auch hier liegt die Verschiebung im richtigen Sinne (nach Rot). Es zeigt sich also, daß trotz des rohen Modells die Beobachtungstatsachen qualititav erklärt werden. Darüber hinaus können wir noch folgendes sagen: Da bei der Zusammensetzung von I und J natürlich der quantenmechanische cos zu nehmen ist, werden auch die Energieniveaus der beiden äußersten F-Werte

nicht genau zusammenfallen. Diese Differenz ist bei verschiedenen Termen verschieden groß, so daß nicht zu erwarten ist, daß wir immer ein konstantes Verhältnis der Gesamtaufspaltungen der beiden Isotope finden. Wirklich beobachten wir auch experimentell kleine Schwankungen zwischen den Werten 2,21 und 2,24.

Eine ungefähre Abschätzung der Ladungsunsymmetrie läßt sich vielleicht auf folgende Weise geben. Bei unseren Linien beträgt die Isotopenverschiebung für λ 7106, 6865, 6018 $\Delta\nu = 115, 123, 115\ 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$. Sie entsteht beim Übergang von einer sp-Konfiguration zu einer s^2-Konfiguration, ist also ungefähr der Isotopenverschiebung eines s-Elektrons gleichzusetzen. Die kleinen Unterschiede der drei Verschiebungen müssen den oberen Termen zugeordnet werden. Die Ursache ist in dem verschiedenen Einbau des p-Elektrons in diesen Termen zu suchen. Es ist plausibel, daß die vom p-Elektron herrührende Isotopenverschiebung größer ist als die Differenz zwischen 115 und 123. Wir werden demnach die Isotopenverschiebung des p-Elektrons ganz roh und größenordnungsmäßig zu etwa 10% der Isotopenverschiebung des s-Elektrons annehmen dürfen. Die Isotopenverschiebung des p-Elektrons wäre also etwa $10 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Nun verhalten sich die Volumina der beiden Kerne 151 und 153 wie die Anzahlen der darin enthaltenen Elementarteilchen, d. h. wie 151 : 153. Der Radius von 153 ist also um etwa 0,4% größer als der von 151. Diese Radiusvergrößerung bewirkt die angegebene Isotopenverschiebung des p-Elektrons von 10 Einheiten. Die gemessenen, von der verschiedenen Einstellung des Kernes gegen das Atomäußere herrührenden Störungen haben ähnliche Beträge und wir erhalten bei dieser rohen Schätzung, daß die Ladungsdichte in der Richtung der Kernspinachse größenordnungsmäßig um ein Prozent kleiner ist, als in der Richtung senkrecht dazu.

Es ist vielleicht wichtig zu betonen, daß diese Abschätzung noch gewisse Voraussetzungen enthält, die fraglich sind. So ist die Änderung der Isotopenverschiebung von 115 auf 123 bei den verschiedenen sp-Konfigurationen dem p-Elektron allein zugeschrieben worden. Es ist natürlich möglich, daß die Isotopenverschiebung des p-Elektrons zum größten Teil mittelbar durch Beeinflussung des s-Elektrons zustande kommt[1]). Danach würden möglicherweise die mit der oben angegebenen Kernsymmetrie errechneten Verschiebungen zu klein ausfallen, d. h. wir müßten aus den beobachteten Verschiebungen auf viel größere Kernunsymmetrien schließen. Es wäre dann fraglich, ob die Heranziehung der elektrostatischen Wechsel-

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **42**, 348, 1932.

wirkung zur Deutung unseres Effektes gerechtfertigt ist. Man könnte an andere Wechselwirkungskräfte zwischen Elektron und Proton oder Neutron denken (magnetische Kräfte zwischen Elektronen- und Protonenspin ergeben viel zu kleine Effekte und gehorchen außerdem im allgemeinen keinem $\cos^2$-Gesetz). Wir haben die elektrostatische Wechselwirkung benutzt, weil sich mit ihrer Hilfe eine einfache Modellvorstellung entwickeln läßt, die in den verschiedensten Fällen (siehe weiter unten) den Effekt mindestens qualitativ richtig darstellt.

Störungen gleicher Art bei anderen Elementen. Man sollte erwarten, daß diese beim Eu gefundene Kernunsymmetrie eine allgemeine Eigenschaft aller Atomkerne ist. In der Tat zeigen sich bei einigen Elementen, deren Hyperfeinstrukturbilder besonders sorgfältig ausgemessen wurden, Abweichungen vom cos-Gesetz, deren Richtungssinn unserer Modellvorstellung entspricht.

Cp^{175} (Lu). Die meisten Hyperfeinstrukturen zeigen Störungen. Wir haben zunächst die Terme $a\,^3D_1$ und $a\,^3P_1$ von Cp II genau ausgemessen und festgestellt, daß der Verschiebungssinn mit unserem Modell übereinstimmt. Die Störungen sind hier etwas größer als beim Eu (eine eingehende Veröffentlichung erfolgt demnächst in der ZS. f. Phys.).

In^{115}. Kürzlich hat Paschen[1]) eine Arbeit veröffentlicht, in der er eine Reihe von Hyperfeinstrukturen des In II sehr genau ausgemessen und Störungen bei einzelnen Termen festgestellt hat. Die von ihm gemessenen Abweichungen, die er Störungen der L, S-Kopplung durch I bei gering aufgespaltener Grobstruktur zuschreibt, stimmen mit unseren oben entwickelten Vorstellungen einer Kernunsymmetrie überein. Vor allem weist Paschen darauf hin, daß die Terme $6\,^3S_1$, $7\,^3S_1$, $8\,^3S_1$, $9\,^3S_1$ ungestört sind, was wir nach unserem Modell verlangen müssen, da die zugehörigen Elektroneneigenfunktionen kugelsymmetrisch sind. (Dann ist ja die Überdeckung der Elektroneneigenfunktionen durch den Kern in allen Hyperfeinstrukturniveaus die gleiche.) Weiter haben die Störungen bei den Termen $6\,^3P_1$, $6\,^3D_1$, $7\,^3D_1$ die von unserem Modell verlangte Richtung.

$Sb^{121, 123}$. Auch hier liegt ein Hinweis auf eine Kernunsymmetrie vor. Tolansky[2]) hat, um die Kernmomente festzustellen, die drei Linien λ 6806, 5895, 5056 genau ausgemessen. Die Terme sind unbekannt, er zeigt aber, daß im wesentlichen bei jeder Linie nur ein Term aufspaltet und daß alle drei aufspaltenden Terme den J-Wert 1 haben. Danach sollten

---

[1]) F. Paschen, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Phys.-Math. Kl. 1934, Nr. 25. — [2]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. (A) **146**. 182, 1934.

sich die beiden Abstände zwischen den drei Komponenten jedes Isotops wie 1,40 : 1 verhalten. Er findet jedoch in den drei Linien:

	Sb^{121}	Sb^{123}
6806	1,39 : 1	1,44 : 1
5895	1,40 : 1	1,43 : 1
5056	1,40 : 1	1,43 : 1

Diese Werte möchten wir im Hinblick auf unser Modell dahin deuten, daß bei Sb^{121} eine geringe oder gar keine, bei Sb^{123} eine deutlich erkennbare Kernunsymmetrie vorhanden ist.

Hg^{201}. In allen bisher besprochenen Elementen zeigt die Richtung der Verschiebung eine Kernunsymmetrie derart, daß in Richtung der Kernspinachse eine kleinere Ladungsdichte vorhanden ist als senkrecht dazu (bei Sb können wir das allerdings nicht feststellen, da wir nicht wissen, ob die oberen oder die unteren Terme aufspalten).

Beim Hg^{201} scheint eine Kernunsymmetrie in umgekehrter Richtung vorzuliegen. Die beiden Terme $6\,^3P_1$ und $6\,^3P_2$[1]) zeigen nämlich Abweichungen vom cos-Gesetz, die die entgegengesetzte Richtung haben, als aus unserer Modellvorstellung folgen würde. Daraus möchten wir schließen, daß beim Hg^{201} die Kernunsymmetrie derart ist, daß die Ladungsdichte in Richtung der Kernspinachse größer ist als senkrecht dazu. Nun haben die zuerst behandelten Elemente alle ein ungerades Proton im Kern, während Hg^{201} ein ungerades Neutron enthält. Es ist wohl kein Zufall, daß wir gerade hier ein umgekehrtes Vorzeichen der Kernunsymmetrie finden. Vermutlich spielt die Eigenfunktion des ungeraden Teilchens bei ihrem Zustandekommen eine große Rolle und sie wird eng damit zusammenhängen, ob das unpaarige Teilchen eine Ladung hat (Proton) oder nicht (Neutron).

Es wird die Aufgabe weiterer genauer Messungen sein, Art und Größe der Kernunsymmetrien bei den verschiedenen Elementen festzulegen.

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 631, 1932.

Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten[1]).

Von **Max Planck** in Berlin.

(Eingegangen am 18. März 1935.)

Es wird die Frage untersucht, ob es Fälle gibt, in welchen die räumliche freie Ladungsdichte in einem Elektrolyten so groß ist, daß die Konzentrationen der entgegengesetzt geladenen Ionen nicht mehr überall als einander gleich betrachtet werden können. Als Antwort ergibt sich der Satz, daß, solange die Konzentrationen als stetig behandelt werden können, der Unterschied der beiden Konzentrationen stets vernachlässigt werden kann.

In der von Nernst begründeten Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten bildet eine wesentliche Voraussetzung die Annahme, daß im Innern der Lösung die Konzentrationen der Kationen und Anionen sich an jeder Stelle stets nahezu kompensieren, daß also, wenn wir die Konzentrationen der Kationen mit $c', c'', \ldots$, die der Anionen mit $\bar{c}'$, $\bar{c}'', \ldots$ bezeichnen und nur einwertige Ionen als vorhanden annehmen, stets und überall mit genügender Annäherung gesetzt werden kann:

$$c' + c'' + \cdots = \bar{c}' + \bar{c}'' + \cdots \tag{1}$$

Nur mit Hilfe dieser Gleichung gelangt man auf Grund der allgemeinen Bewegungsgleichungen für die Ionen zu dem Ausdruck für das Potentialgefälle bei beliebig gegebenen Konzentrationen im stromlosen Zustand:

$$\operatorname{grad} \varphi = -\frac{RT}{e} \cdot \frac{\operatorname{grad}(U - V)}{U + V}, \tag{2}$$

wo R die absolute Gaskonstante, T die Temperatur, e die Ladung eines positiven g-Ions bedeutet, während die Funktionen

$$\left.\begin{aligned} U &= u' c' + u'' c'' + \cdots, \\ V &= v' \bar{c}' + v'' \bar{c}'' + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

durch die Konzentrationen und durch die Beweglichkeitszahlen $u', u'', \ldots$ der Kationen, $v', v'', \ldots$ der Anionen definiert sind.

Eine nähere Begründung für die Gleichung (1) hat Nernst bei ihrer Aufstellung[2]) nicht gegeben. Genaue Gültigkeit kann sie offenbar nicht beanspruchen. Denn wenn die entgegengesetzten elektrischen Ladungen sich überall vollständig kompensieren würden, könnten innerhalb der Lösung gar keine elektromotorischen Kräfte zustande kommen und das

[1]) Auszugsweise veröffentlicht in den Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Sitzung vom 7. März 1935. — [2]) W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **4**, 134, 1889

elektrische Feld wäre homogen. In der Tat besteht zwischen den Ladungen der Ionen und dem Potential φ allgemein die sogenannte Poissonsche Beziehung, welche, wenn φ und e im elektromagnetischen Maß ausgedrückt werden, folgendermaßen lautet:

$$\varepsilon \cdot \Delta \varphi = -4\pi e c^2 (c' + c'' + \cdots - \bar{c}' - \bar{c}'' - \cdots), \qquad (4)$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante der Lösung, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet.

Nun besitzt die Konstante c einen äußerst großen Zahlenwert. Die Folge davon ist, wie ich früher gezeigt habe[1]), daß φ sich im allgemeinen ungeheuer schnell mit der Zeit ändert, und nur dann statisch gemessen werden kann, wenn die Gleichung (1) befriedigt ist. Man kann auch unmittelbar aus (4) ablesen, daß, wenn c unendlich groß genommen wird, ein endlicher Wert von $\Delta \varphi$ nur mit der genauen Gültigkeit von (1) vereinbar ist. Diese Gleichung führt dann, zusammen mit den Bewegungsgleichungen der Ionen, in welchen die Konstante c gar keine Rolle spielt, da in ihr e und φ nur miteinander multipliziert vorkommen, zu einer in sich widerspruchsfreien Theorie der Elektrizitätserregung.

Ich erwähne dies hier besonders, weil Sitte kürzlich die Meinung ausgesprochen und auch weiterhin vertreten hat[2]), daß diese Theorie innere Widersprüche aufweise.

Eine andere Frage als die nach der Widerspruchslosigkeit der Theorie ist die nach ihrer Übereinstimmung mit der Wirklichkeit. Denn da c tatsächlich einen endlichen Wert besitzt, so folgt aus der Poissonschen Beziehung (4), daß im allgemeinen die Gesamtkonzentrationen der Kationen und die der Anionen voneinander verschieden sind, und man muß von vornherein jedenfalls die Möglichkeit zugeben, daß Fälle eintreten können, in welchen die Differenz nicht mehr vernachlässigt werden darf. Ob solchen Fällen eine praktische Bedeutung zukommt, soll im folgenden untersucht werden.

Wenn wir nach den Bedingungen fragen, welche dem Zustandekommen eines beträchtlichen Wertes der Konzentrationendifferenz $c' + c'' + \cdots - \bar{c}' - \bar{c}'' - \cdots$ günstig sind, so muß man selbstverständlich nach großen Werten der freien elektrischen Ladungsdichte suchen, und solche werden vorzugsweise da auftreten, wo die Konzentrationen räumlich stark variieren. Dieser Fall findet sich verwirklicht in der Übergangsschicht zwischen zwei endlich verschiedenen Elektrolyten. Ja, es ist sogar leicht zu sehen, daß,

[1]) M. Planck, Ann. d. Phys. **39**, 167, 1890. — [2]) K. Sitte, ZS. f. Phys. **91**, 626, 1934; **93**, 698, 1935.

wenn die Übergangsschicht hinreichend dünn genommen wird, der Betrag der elektrischen Ladungen, die dann zusammen eine Doppelschicht bilden, sogar beliebig große Werte annehmen kann, so daß dann auch die Abweichung von der Gleichung (1) eine beliebige Steigerung erfahren muß. Daher wollen wir jetzt die folgende Frage untersuchen: Welche Größenordnung darf die Dicke δ der Übergangsschicht zwischen zwei verschiedenen Elektrolyten nicht unterschreiten, wenn die Gleichung (1) mit der aus ihr folgenden Gleichung (2) noch angenähert Gültigkeit bewahren soll?

Die Antwort auf diese Frage ist enthalten in der Forderung:

$$c' + c'' + \cdots - \bar{c}' - \bar{c}'' - \cdots \leqslant c_0, \tag{5}$$

wenn c_0 die Gesamtkonzentration der Lösung an der betreffenden Stelle bedeutet. Dann folgt aus (4):

$$\frac{\varepsilon \cdot \Delta \varphi}{4 \pi c^2 e} \leqslant c_0. \tag{6}$$

Da für die Übergangsschicht nur eine einzige räumliche Koordinate x, die Normale ihrer beiden Begrenzungsflächen, in Betracht kommt, so reduziert sich grad φ auf $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ und $\Delta \varphi$ auf $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$, und wir erhalten aus (6) und (2):

$$\frac{\varepsilon R T}{4 \pi c^2 e^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\frac{\partial (U - V)}{\partial x}}{U + V} \right) \leqslant c_0$$

oder:

$$\frac{\frac{\partial^2 (U - V)}{\partial x^2}}{U + V} - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2}{(U + V)^2} \leqslant \frac{4 \pi c^2 e^2 c_0}{\varepsilon R T}.$$

Indem wir die einzelnen Glieder links von gleicher Größenordnung annehmen, reduziert sich diese Bedingung auf:

$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2}{U^2} \leqslant \frac{4 \pi c^2 e^2 c_0}{\varepsilon R T}. \tag{7}$$

Wenn für die eine Grenzfläche der Übergangsschicht $x = 0$ und $U = U_1$, für die andere $x = \delta$ und $U = U_2$ gesetzt wird, so kann man als Größenordnung von U annehmen:

$$U \approx U_1 + (U_2 - U_1) \cdot \frac{x}{\delta}.$$

Mithin:

$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2}{U^2} \approx \frac{1}{\delta^2} \tag{8}$$

und aus (7):

$$\delta > \frac{1}{ce}\sqrt{\frac{\varepsilon RT}{4\pi c_0}} = \delta_0. \tag{9}$$

Die Länge δ_0 stellt also diejenige Größenordnung dar, auf welche die Dicke der Übergangsschicht nicht herabsinken darf, wenn die Bedingung (1) angenähert gültig bleiben soll. Je konzentrierter die Lösung ist, desto kleiner wird δ_0, um so dünner darf also die Übergangsschicht angenommen werden. Den gesuchten kritischen Fall werden wir also am ehesten bei sehr schwach konzentrierten Lösungen antreffen.

Als kleinste praktisch in Betracht kommende Konzentration werden wir wohl die einer Lösung vom Gehalt $^1/_{1000}$ normal, d. h. 1 g-Ion in 1000 Litern, annehmen dürfen. Dann ist die Anzahl der g-Ionen in 1 ccm: $c_0 = 10^{-6}$. Mit diesem und den folgenden Werten: $\varepsilon = 80$, $R = 8{,}31 \cdot 10^7$, $T = 291$, $c = 3 \cdot 10^{10}$, $e = 9650$ erhält man aus (9):

$$\delta > 1{,}36 \cdot 10^{-6} = \delta_0. \tag{10}$$

Damit also die Gleichung (1) angenähert Gültigkeit beanspruchen kann, darf bei Lösungen vom Gehalt $^1/_{1000}$ normal die Dicke der Übergangsschicht nicht auf die Größenordnung von 10^{-6} cm herabsinken. Für Lösungen von höherem Prozentgehalt wird dieser Grenzwert noch kleiner, und daher die Bedingung weniger scharf.

Berechnen wir nun die Anzahl der wirklichen Moleküle, die sich in einem Kubus von der Seitenlänge δ_0 befinden. Sie beträgt:

$$N_0 = \delta_0^3 \cdot c_0 \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23},$$

d. h. in dem betrachteten speziellen Falle einer Lösung vom Gehalt $^1/_{1000}$ normal ist $N_0 = 1{,}5$, also nur 1 bis 2 Moleküle. Zieht man in Betracht, daß die ganze Theorie auf der räumlichen Stetigkeit der Konzentrationen aufgebaut ist, so erhellt, daß von einer Anwendung der Theorie auf eine derartig dünne Übergangsschicht gar nicht die Rede sein kann. Da bei größeren Konzentrationen c_0 die Zahl N_0 nicht etwa größer, sondern wegen (9) noch kleiner wird, so glaube ich daraus allgemein den Schluß ziehen zu dürfen, daß, solange die Konzentrationen als stetig behandelt werden können, die Gleichung (1) stets in großer Annäherung gültig ist.

Über die metallische Bindung.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1935.)

Es wird angenommen, daß die Bindungsenergie im Metall durch die elektrostatische Wechselwirkung des positiven Ionengitters mit dem gleichmäßig verteilten Elektronengas der Metallelektronen und durch die negative Austauschenergie dieses Elektronengases gegeben ist. Für die Abstoßungsenergie wird die Nullpunktsenergie des Elektronengases angesetzt. Außerdem wird noch die Energie berücksichtigt, welche sich aus dem Eindringen des Elektronengases in die Elektronenwolken der Ionen und aus dem gegenseitigen Überdecken der Elektronenwolken benachbarter Ionen ergibt. Es wird am Beispiel des Kaliums gezeigt, daß man mit Hilfe dieser Annahmen zu Resultaten gelangt, welche mit der Erfahrung gut übereinstimmen. Und zwar erhält man für die Gitterkonstante, Sublimationswärme und Kompressibilität folgende Werte:

$$\delta_0 = 4{,}5_2\,\text{Å}, \qquad S = 20{,}8\ \text{kcal/Mol}, \qquad k = 1{,}1 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}^2/\text{dyn}$$

gegenüber den experimentellen Ergebnissen von

$$\delta = 5{,}15\,\text{Å}, \qquad S = 26{,}5\ \text{kcal/Mol}, \qquad k = 2{,}0 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}^2/\text{dyn}.$$

In die Rechnungen führen wir keinerlei empirische Parameter ein.

Einleitung. Zum Verständnis der metallischen Bindung sind mehrere Auffassungen entwickelt worden. Haber[1]) versuchte die metallische Bindung als heteropolare Ionenbindung aufzufassen, indem er annahm, daß die Metalle ebenso aufgebaut seien wie die Ionenkristalle. An Stelle der Anionen sollten im Metall die Valenzelektronen treten. Auf dieses Modell konnte dann der Bornsche Ansatz für Ionenkristalle übertragen und aus der empirisch bekannten Kompressibilität der Abstoßungsexponent bestimmt werden. Ähnliche Betrachtungen wurden von Thomson[2]) angestellt. Er untersuchte, welches die stabilen Gitteranordnungen im Falle ruhender Elektronenanordnung seien. Diese heteropolare Auffassung der Metalle wurde aber durch den empirischen Befund wiederlegt, da die röntgenographischen Untersuchungen keinerlei Gitteranordnung der Valenzelektronen zeigten.

Neben dieser heteropolaren Auffassung der Bindungskräfte wurden auch wesentlich andere Vorstellungen entwickelt. Nach Frenkel[3]) erklärt sich der Zusammenhalt der Metalle daraus, daß die Bahnen der Valenzelektronen mehrere Atome gemeinsam umschlingen. Frenkel entwickelte diese Vorstellung im Anschluß an eine Theorie der homöopolaren Valenz.

---

[1]) F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911; Berl. Ber. 1919, S. 506 und 990. — [2]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **43**, 721, 1922; **44**, 657, 1922. — [3]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

Slater[1]) untersuchte auf Grund der Wellenmechanik die Bindung der Metalle, wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten konnten aber größtenteils nur qualitative Betrachtungen angestellt werden. Nach Slater hat man neben den elektrostatischen Kräften, welche zwischen dem Ionengitter und den Elektronen wirken, noch quantenmechanische Austauschkräfte hinzuzunehmen. Bei den quantitativen Resultaten für Na ist die Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht sehr gut. Viel bessere quantitative Resultate wurden ebenfalls auf wellenmechanischem Wege für Na von Wigner und Seitz erzielt[2]).

Außer den hier angedeuteten Betrachtungsweisen gibt es noch eine Auffassung der metallischen Bindung, welche teilweise mit der Slaterschen übereinstimmt. Nach dieser Vorstellung sind die Valenzelektronen gleichmäßig über das ganze Gitter der positiven Ionen verteilt, die Anziehungskräfte ergeben sich aus der Coulombschen Wechselwirkung des positiven Ionengitters mit dem Elektronengas. Als Abstoßungsenergie, welche das Zusammenstürzen des Gitters verhindert, wird die Nullpunktsenergie des Elektronengases angesetzt. Herzfeld führte in einer unveröffentlichten Arbeit nach dieser Vorstellung Rechnungen durch, er erwähnt die Resultate nur kurz in seinem Handbuchartikel[3]). Nach seinen Rechnungen ergibt sich die Gitterenergie zwei- bis dreimal zu klein. Dieselbe Auffassung wurde in neuester Zeit hauptsächlich von Bomke[4]) vertreten. Bomke stellte eine kritische Betrachtung der verschiedenen Eigenschaften des metallischen Zustandes an, welche diese Annahme bestätigen.

Wir schließen uns in dieser Arbeit der zuletzt erwähnten Auffassung an. Wir beschränken uns hier nur auf die einwertigen Alkalimetalle, welche im raumzentrierten Gittertypus kristallisieren, und setzen voraus, daß die Zahl der Metallelektronen gleich der Anzahl der Ionen sei, daß also das Metallelektronengas ein Elektron pro Ion enthält. Wir nehmen an, daß die Metallelektronen ein gleichmäßig verteiltes Elektronengas bilden. Während aber bei Herzfeld nur die Coulombsche Wechselwirkung des Ionengitters mit dem Elektronengas und außerdem die Nullpunktsenergie des letzteren berücksichtigt wurden, nehmen wir noch weitere Energieterme und zwar die für das folgende wichtige Austauschenergie des Elektronengases, und außerdem die Energieanteile hinzu, welche daraus resultieren, daß erstens das gleichmäßig verteilte Metallelektronengas in die inneren Schalen der Ionen eindringt, zweitens daß sich die Elektronenwolken der benachbarten Ionen

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 509, 1930. — [2]) E. Wigner u. F. Seitz, ebenda **43**, 804, 1933. — [3]) K. F. Herzfeld, Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2, S. 252. — [4]) H. Bomke, ZS. f. Phys. **91**, 400, 1934.

gegenseitig überdecken. Um die Anwendbarkeit unserer Annahme zu zeigen, berechnen wir einige Konstanten und zwar die Gitterkonstante, Gitterenergie, Sublimationswärme und Kompressibilität des Kaliums, welche mit der Erfahrung in Anbetracht der vereinfachten Voraussetzungen gut übereinstimmen. In unsere Rechnungen führen wir keinerlei empirische Parameter ein.

1. Die Annahme, daß die Metallelektronen ein gleichmäßig verteiltes Elektronengas bilden, welches in die Elektronenwolken der Ionen eindringt, bedeutet natürlich eine ziemlich große Vereinfachung. Dies Bild ist aber doch nicht so roh, wie man auf den ersten Blick glauben würde. Wigner und Seitz berechneten nämlich die Eigenfunktion des 3*s*-Zustandes im metallischen Na und fanden, daß die Eigenfunktion außerhalb des Atomrumpfes nahezu konstant verläuft[1]). Im inneren des Atomrumpfes gilt dies natürlich nicht. Das Quadrat des Absolutwertes der Eigenfunktion nimmt aber dort von zwei Knotenflächen abgesehen noch beträchtliche Werte an, welche sich zwar mit der Entfernung vom Kern stark ändern, deren Mittel jedoch, wie ein Vergleich zeigt (Fig. 1), durch unsere konstante Verteilung einigermaßen approximiert wird. Man kann wohl annehmen, daß die von Wigner und Seitz im metallischen Na gefundene Verteilung der Metallelektronen auch für die anderen Alkalimetalle typisch ist. In Anbetracht dieser Tatsachen scheint uns die Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des Elektronengases im Inneren der Atomrümpfe keine allzu grobe Vereinfachung zu sein. Unsere Näherung wird auch durch den Umstand unterstützt, daß der Raumteil, welcher durch die Atomrümpfe besetzt ist, in welchem also die Eigenfunktion auch nicht angenähert mehr konstant verläuft, nur einen kleinen Teil der ein Elektron enthaltenden Elementarzelle ausmacht. Man muß jedoch auch in Betracht ziehen, daß gerade durch das Eindringen des Gases in die Kernnähe große zusätzliche Energieanteile auftreten, welche sich aber, wie wir sehen

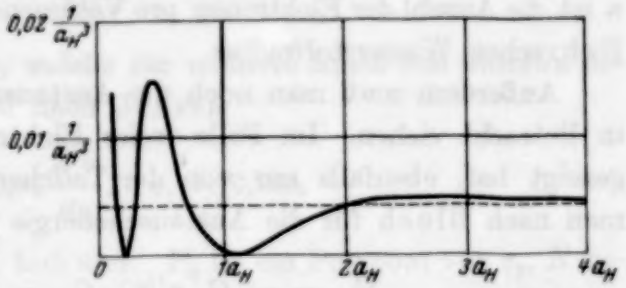


Fig. 1.
—— Absolutwert des Quadrates der Eigenfunktion des 3 *s*-Elektrons im metallischen Na nach Wigner und Seitz.
- - - - Konstante Verteilungsfunktion der Valenzelektronen im metallischen Na nach Formel (4).

[1]) E. Wigner u. F. Seitz, l. c. Siehe auch Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. Artikel von H. Bethe, S. 406.

werden, in dem für uns wichtigem Gebiet stark kompensieren, so daß diese Energie von keiner großen Bedeutung ist (s. Tabelle 1).

Wir gehen nun zur Berechnung der Gitterenergie über. Der größte Teil der Bindungsenergie resultiert aus der elektrostatischen Wechselwirkung des positiven Ionengitters mit dem Elektronengas der Metallelektronen. Dieser Energieanteil, welchen wir pro Ion mit U_C bezeichnen, wurde von Herzfeld für das raumzentrierte Gitter berechnet (l. c.). Wenn man mit δ die Kante des zwei Ionen (bzw. Elektronen) enthaltenden Elementarwürfels, mit ε die positive Elementarladung bezeichnet, so ist nach Herzfeld

$$U_C = -\frac{1{,}423\,\varepsilon^2}{\delta}. \tag{1}$$

Da das Elektronengas im Sinne der Fermi-Statistik entartet ist, hat es eine Nullpunktsenergie, welche im Falle freier Elektronen nur von der Dichte des Gases abhängt. Diese Energie, welche wir pro Elektron mit U_F bezeichnen, ist wie bekannt folgende [1]):

$$U_F = C_F n^{2/3}, \quad C_F = \frac{6}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \pi^3 \varepsilon^2 a_H, \tag{2}$$

n ist die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit, a_H bedeutet den ersten Bohrschen Wasserstoffradius.

Außerdem muß man noch die Austauschenergie des Elektronengases in Betracht ziehen. Im Falle freier Elektronen hängt diese wie Bloch gezeigt hat, ebenfalls nur von der Teilchendichte ab. Und zwar erhält man nach Bloch für die Austauschenergie pro Elektron [2])

$$U_A = -C_A n^{1/3}, \quad C_A = \frac{3}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \varepsilon^2. \tag{3}$$

Wie man leicht einsieht, ist das Volumen der ein Elektron enthaltenden Elementarzelle im Falle eines raumzentrierten Gitters $\delta^3/2$, es wird also

$$n = \frac{2}{\delta^3}. \tag{4}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung erhält man aus (2) und (3) U_F und U_A als Funktion von δ wie folgt

$$U_F = C_F \frac{2^{2/3}}{\delta^2} = \frac{4{,}5547\,\varepsilon^2 a_H}{\delta^2}, \tag{5}$$

$$U_A = -C_A \frac{2^{1/3}}{\delta} = -\frac{0{,}9307\,\varepsilon^2}{\delta}. \tag{6}$$

[1]) Siehe z. B. Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. Artikel von H. Bethe, S. 485. — [2]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929. Siehe auch Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. Artikel von H. Bethe, S. 485.

Es ist interessant, daß die Austauschenergie zu $1/\delta$ proportional ist. Das Austauschphänomen äußert sich also in unserer Näherungsrechnung in einer zur Coulombschen Energie ganz analogen und im Vergleich zu (1) beträchtlichen Anziehung. Wie wir sehen werden, ist diese zum Verständnis der Kohäsion von wichtiger Bedeutung, da man ohne sie eine viel zu kleine Gitterenergie erhält.

2. Wir berechnen nun die Energieterme, welche aus dem Eindringen des Elektronengases in die Elektronenwolken der Ionen und aus dem gegenseitigen Überdecken der Elektronenwolken benachbarter Ionen entstehen. Es wird, wie schon im Anfang von (1.) bemerkt wurde, angenommen, daß die Dichte des Elektronengases auch im Innern der Atomrümpfe durch (4) gegeben ist. Für die Elektronenverteilung der Ionen, $-\frac{\Delta\varphi}{4\pi}$, benutzen wir die von Lenz[1]) und Jensen[2]) gegebene approximative Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung, nach welcher

$$\Delta\varphi(r) = \frac{N\varepsilon}{P_0\lambda^3}\,\frac{e^{-\sqrt{r/\lambda}}}{\left(\frac{r}{\lambda}\right)^{3/2}}\left(1 + c_1\sqrt{\frac{r}{\lambda}}\right)^3 \tag{7}$$

ist. λ und c_1 sind Konstanten, welche für mehrere Ionen von Jensen bestimmt wurden. Für K^+ wird nach Jensen

$$\frac{1}{\lambda} = 12{,}04\,\frac{Z^{1/3}}{a_H}, \quad c_1 = 0{,}285,$$

wo Z die Ordnungszahl des K bedeutet. P_0 ist ein Polynom von c_1, N bedeutet die Zahl der Elektronen im Ion, r die Entfernung eines Punktes vom Kern.

Das Potential der Elektronenwolke, φ, erhält man nach Jensen folgendermaßen:

$$\varphi = -\frac{N\varepsilon}{r}(1 - g(r)), \quad g(r) = e^{-\sqrt{r/\lambda}}\sum_{\mu=0}^{4} a_\mu\left(\frac{r}{\lambda}\right)^{\mu/2}, \tag{8}$$

die a_μ sind Konstanten, welche durch c_1 bestimmt werden.

Das Potential des Kernes wird

$$\psi = \frac{Z\varepsilon}{r}.$$

Wie schon erwähnt, wollen wir nun die Energie bestimmen, welche von dem Eindringen des Metallelektronengases in die Elektronenwolken der

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932. — [2]) H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932.

Ionen und von dem Überdecken der Elektronenwolken benachbarter Ionen herrührt. Den elektrostatistischen Anteil dieser Wechselwirkungsenergien kann man wegen der Additivität der Potentiale für jeden der beiden Effekte einzeln berechnen. Wir befassen uns zunächst mit der zusätzlichen elektrostatischen Energie, welche aus dem Eindringen des Metallelektronengases in die Elektronenwolken der Ionen entsteht. Ebenfalls wegen der Additivität der Potentiale setzt sich diese additiv aus der elektrostatischen Energie zusammen, welche aus dem Eindringen des Elektronengases in die Elektronenwolke eines einzelnen Ions resultiert.

Durch das Eindringen des Elektronengases in das Innere des Ions kommt es in Gebiete höherer effektiver Kernladung, woraus eine zusätzliche elektrostatische Energie resultiert, welche wir pro Ion mit W_E bezeichnen und mit Hilfe der Formel für die Störungsenergie erster Ordnung, wie folgt berechnen.

$$W_E = -\int \mathrm{d}\tau \left(\psi + \varphi - \frac{\varepsilon}{r}\right) \varepsilon \frac{2}{\delta^3} = -\frac{8\pi N \varepsilon^2}{\delta^3} \int_0^\infty g(r)\, r\, \mathrm{d}r. \qquad (9)$$

$\mathrm{d}\tau$ bedeutet das Volumenelement.

Von dem Gesamtpotential des Ions, $\psi + \varphi$, ist das Coulombsche Potential der Ionenladung, ε/r, subtrahiert, da die Coulombsche Wechselwirkung der Ionen mit dem Elektronengas schon in (1) enthalten ist.

Die Berechnung der nichtklassischen Energieterme, also die Änderung der kinetischen Energie und der Austauschenergie des gesamten Fermigases ist nicht so einfach. Jedes Ion hat im raumzentrierten Gittertypus 8 unmittelbare Nachbarn im Abstand $\frac{\sqrt{3}}{2}\delta$ und 6 weitere Nachbarn im Abstand δ, die übrigen Nachbarn kann man bei der Berechnung dieser Energieterme wegen des exponentiellen Abfalls der Elektronendichte vernachlässigen. Jensen zeigte (l. c.), daß sich in einem Ionengitter vom Steinsalztypus die Änderung der gesamten kinetischen Energie pro Elementarzelle additiv aus der kinetischen Energieänderung zusammensetzt, welche aus dem Überdecken der Elektronenwolken unmittelbar benachbarter Ionen herrührt. Ganz analog läßt sich hier zeigen, daß sich die gesamte kinetische Energieänderung der Fermigase näherungsweise additiv aus den Beiträgen zusammensetzt, welche aus der Wechselwirkung des Metallelektronengases mit einem Ion und aus der gegenseitigen Wechselwirkung der Ionen entstehen. Dasselbe gilt auch für die gesamte Änderung der Austauschenergie. Wir geben hierfür den Beweis im Anhang.

Auf die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Ionen kommen wir weiter unten zu sprechen, jetzt berechnen wir die kinetische Energieänderung W_F, welche aus der Wechselwirkung eines Ions mit dem Metallelektronengas resultiert. Wenn wir die Bezeichnung

$$\Delta\Phi(\delta) = 4\pi n\varepsilon = \frac{8\pi\varepsilon}{\delta^3}$$

einführen, so ist

$$W_F = \varkappa_F \int \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi + \Delta\Phi]^{5/3} - [(\Delta\varphi)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}]\},$$

$$\varkappa_F = \frac{C_F}{(4\pi)^{2/3}\varepsilon^{5/3}}.$$

Zur Berechnung dieses Integrals teilen wir den Raum in zwei Teile τ_1 und τ_2. τ_1 sei das Gebiet in welchem $\Delta\varphi > \Delta\Phi$, τ_2 jenes in welchem $\Delta\varphi < \Delta\Phi$ ist. Wenn man den Radius r_0 bestimmt, für welchen

$$\Delta\varphi(r_0) = \Delta\Phi(\delta) \tag{10}$$

ist, so ist τ_1 das Volumer einer Kugel vom Radius r_0, τ_2 das Gebiet außerhalb dieser Kugel. r_0 hängt natürlich von δ ab und ist daher für jedes δ eigenst aus Gleichung (10) zu bestimmen.

Im Teilgebiet τ_1 kann man den Integrand nach $\Delta\Phi$ in eine Reihe entwickeln. Wenn man sich mit dem ersten und zweiten Glied der Reihenentwicklung begnügt, erhält man in τ_1

$$W_F^{(\tau_1)} = \frac{5}{3}\varkappa_F\Delta\Phi(\delta)\int_{\tau_1}\frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}[\Delta\varphi(r)]^{2/3} - \varkappa_F\int_{\tau_1}\frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}[\Delta\Phi(\delta)]^{5/3}$$

$$= \frac{5}{3}\varkappa_F\Delta\Phi(\delta)\int_0^{r_0}[\Delta\varphi(r)]^{2/3}r^2\,\mathrm{d}r - \frac{1}{3}\varkappa_F[\Delta\Phi(\delta)]^{5/3}r_0^3.$$

In τ_2 kann man eine Reihenentwicklung nach $\Delta\varphi$ vornehmen. Man erhält ganz analog

$$W_F^{(\tau_2)} = \frac{5}{3}\varkappa_F[\Delta\Phi(\delta)]^{2/3}\int_{\tau_2}\frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}\Delta\varphi(r) - \varkappa_F\int_{\tau_2}\frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}[\Delta\varphi(r)]^{5/3}$$

$$= \frac{5}{3}\varkappa_F[\Delta\Phi(\delta)]^{2/3}\int_{r_0}^{\infty}\Delta\varphi(r)\,r^2\,\mathrm{d}r - \varkappa_F\int_{r_0}^{\infty}[\Delta\varphi(r)]^{5/3}r^2\,\mathrm{d}r,$$

$$W_F = W_F^{(\tau_1)} + W_F^{(\tau_2)}.$$

Ganz ähnlich kann man die entsprechende Änderung der Austauschenergie W_A berechnen:

$$W_A = -\varkappa_A \int \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi + \Delta\Phi]^{4/3} - [(\Delta\varphi)^{4/3} + (\Delta\Phi)^{4/3}]\},$$

$$\varkappa_A = \frac{C_A}{(4\pi)^{1/3}\,\varepsilon^{4/3}}.$$

Die Einteilung des Raumes bleibt dieselbe wie vorhin, die Bezeichnungen sind den vorigen analog. Es wird

$$W_A^{(\tau_1)} = -\tfrac{4}{3}\varkappa_A\,\Delta\Phi(\delta)\int_0^{r_0}[\Delta\varphi(r)]^{1/3}\,r^2\,\mathrm{d}r + \tfrac{1}{3}\varkappa_A[\Delta\Phi(\delta)]^{4/3}r_0^3,$$

$$W_A^{(\tau_2)} = -\tfrac{4}{3}\varkappa_A[\Delta\Phi(\delta)]^{1/3}\int_0^{\infty}\Delta\varphi(r)\,r^2\,\mathrm{d}r + \varkappa_A\int_{r_0}^{\infty}[\Delta\varphi(r)]^{4/3}\,r^2\,\mathrm{d}r,$$

$$W_A = W_A^{(\tau_1)} + W_A^{(\tau_2)}.$$

Die gesamte Energie, welche aus dem Eindringen des Metallelektronengases in ein Ion entsteht, bezeichnen wir mit W_S, es ist also

$$W_S = W_E + W_F + W_A.$$

Die numerischen Resultate für Kalium sind in ε^2/a_H-Einheiten in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

δ	7,0 a_H	8,0 a_H	9,0 a_H	10,0 a_H
W_E	— 0,3137	— 0,2102	— 0,1476	— 0,1076
W_F	+ 0,5037	+ 0,3481	+ 0,2509	+ 0,1868
W_A	— 0,1732	— 0,1286	— 0,0988	— 0,0779
W_S	+ 0,0168	+ 0,0093	+ 0,0045	+ 0,0013

Die Gesamtenergie, welche aus dem Eindringen des Elektronengases in das Innere des Ions resultiert, ist also positiv. Wie man aus Tabelle 1 sieht, kommt dies daher, daß W_F den Betrag von $W_E + W_A$ überwiegt. Dies ist auch aus der unmittelbaren physikalischen Betrachtung verständlich. Die Ionen haben abgeschlossene Elektronenschalen. Wenn man nun versucht, das Valenzelektron in die abgeschlossenen Schalen hineinzupressen, was mit dem Anwachsen von $\Delta\Phi$, also mit der Verminderung von δ äquivalent ist, muß man eine positive Arbeit leisten. Man muß nämlich einem Elektron Energie zuführen, um es in eine höhere Zelle des Phasenraumes zu heben, da sich wegen dem Pauli-Prinzip in jeder Zelle nur zwei Elektronen befinden können und die tiefsten Zellen schon von den Elektronen der abgeschlossenen Schalen besetzt sind. Diese positive Arbeit muß die zusätzliche negative elektrostatische Energie und die ebenfalls negative Aus-

tauschenergie von einem gewissen $\Delta\Phi$ an überwiegen, sonst müßte ja das Valenzelektron die Tendenz zeigen, in die inneren Schalen einzudringen. Bei sehr kleiner Dichte der Metallelektronen, von $\delta \sim 11\, a_H$ an, ist der Betrag von $W_E + W_A$ allerdings größer als W_F, was natürlich unserer Behauptung nicht wiederspricht, da in diesem Falle sich nur ein ganz minimaler Bruchteil des Valenzelektrons[1]) im Inneren der Elektronenschalen des Ions aufhält.

3. Außer diesen Energietermen hat man noch die Wechselwirkungsenergien der Ionen in Betracht zu ziehen, welche aus der gegenseitigen Überdeckung der Elektronenwolken herrühren. Diese wurden von Lenz und Jensen auf eine sehr anschauliche Weise hergeleitet (l. c.). Wir geben diese für ein Ionenpaar mit einem Kernabstand δ hier kurz an:

$$V_K(\delta) = \frac{\varepsilon^2}{\delta}[Z_1 N_2 g_2(\delta) + Z_2 N_1 g_1(\delta)],$$

$$V_E(\delta) = -\frac{\varepsilon^2}{\delta} N_1 N_2 \left[g_2(\delta) + \delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} \right],$$

$$V_F(\delta) = \varkappa_F \int \frac{d\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2]^{5/3} - [(\Delta\varphi_1)^{5/3} + (\Delta\varphi_2)^{5/3}]\}.$$

$V_K + V_E$ gibt den elektrostatischen Anteil der Wechselwirkung, V_F die kinetische Energieänderung, welche aus dem Überdecken der Elektronenwolken herrührt. Man könnte auch hier noch die Änderung der Austauschenergie in Betracht ziehen, da diese aber naturgemäß klein ist, können wir sie vernachlässigen. Die Coulombsche Wechselwirkung der Ionen brauchen wir auch hier nicht zu berücksichtigen, da diese in (1) enthalten ist. Die exakte Berechnung der Energieterme V_E und V_F kann nur mit Hilfe sehr mühsamer numerischer Integrationen durchgeführt werden. Verfasser gab für $V_E + V_F$ eine analytische Näherungsformel an[2]), mit Hilfe derer man für die gesamte, aus dem Überdecken der Elektronenwolken der Ionen herrührende Wechselwirkungsenergie zweier Ionen folgenden Näherungsausdruck erhält

$$V_S(\delta) = V_K(\delta) + V_E(\delta) + V_F(\delta) = \frac{\varepsilon^2}{\delta}[Z_1 N_2 g_2(\delta) + Z_2 N_1 g_1(\delta)]$$

$$- N_1 N_2 \frac{\varepsilon^2}{\delta}\left[g_1(\delta) + g_2(\delta) + \frac{G_1}{N_2 \varepsilon}\, \delta\, \Delta\varphi_2(\delta) \right] + \frac{5}{3} \varkappa_F [D_1 \Delta\varphi_2(\delta) + D_2 \Delta\varphi_1(\delta)],$$

wo

$$G_1 = \int_0^\infty g_1(r_1)\, r_1\, dr_1 \quad \text{und} \quad D_i = \int_0^\infty [\Delta\varphi_i(r_i)]^{2/3}\, r_i^2\, dr_i \quad (i = 1, 2)$$

---

[1]) Diese Ausdrucksweise ist nur eine Folge dessen, daß wir für das Gas der Metallelektronen eine kontinuierliche Verteilung annahmen, und will natürlich nicht bedeuten, daß wir das Elektron als teilbar betrachten. — [2]) P. Gombás, ZS. f. Phys. **92**, 378, 1935.

ist. Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die beiden Ionen. Da es sich hier um die Wechselwirkung gleicher Ionen handelt, kann man die Indizes weglassen und einige Vereinfachungen durchführen, wodurch man erhält:

$$V_S(\delta) = 2N(Z-N)\,g(\delta)\,\frac{\varepsilon^2}{\delta} + \left(\frac{10}{3}\varkappa_F D - NG\varepsilon\right)\Delta\varphi(\delta).$$

Im Falle eines raumzentrierten Gitters hat jedes Ion 8 unmittelbare Nachbarn im Abstande $\sqrt{3}/2\,\delta$ und 6 weitere Nachbarn im Abstande δ. Um eine doppelte Zählung der Ionenpaare zu umgehen, müssen wir die gesamte Wechselwirkungsenergie der Ionen pro Elementarzelle noch durch 2 dividieren. Wenn wir diese mit V bezeichnen, so wird also

$$V = 4\,V_S\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\,\delta\right) + 3\,V_S(\delta).$$

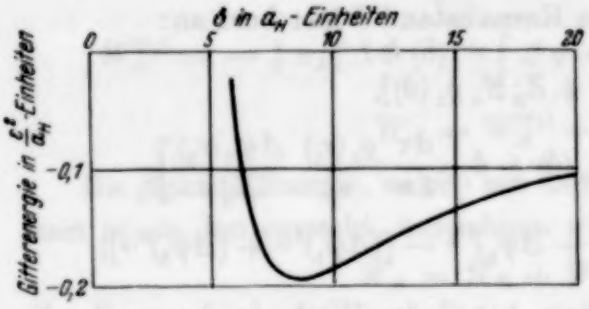


Fig. 2.

4. Die gesamte Gitterenergie U pro Elementarzelle setzt sich also aus folgenden Energieanteilen zusammen

$$U = U_C + U_F + U_A + W_S + V.$$

Die Rechnungen führten wir für K durch, die numerischen Resultate sind in Tabelle 2 in den Einheiten ε^2/a_H angegeben. Den Gang der Gitterenergie haben wir auch graphisch in Fig. 2[1]) dargestellt.

Tabelle 2.

δ	7,0 a_H	8,0 a_H	8,5 a_H	9,0 a_H	10,0 a_H
U_C	− 0,2033	− 0,1779	− 0,1674	− 0,1581	− 0,1423
U_F	+ 0,0930	+ 0,0712	+ 0,0630	+ 0,0562	+ 0,0455
U_A	− 0,1330	− 0,1163	− 0,1095	− 0,1034	− 0,0931
W_S	+ 0,0168	+ 0,0093	+ 0,0064	+ 0,0045	+ 0,0013
V	+ 0,0622	+ 0,0230	+ 0,0145	+ 0,0090	+ 0,0036
U	− 0,1643	− 0,1907	− 0,1930	− 0,1918	− 0,1850

Wie man aus der Tabelle 2 sieht, rührt der größte Teil der Abstoßungsenergie in der Nähe der stabilen Gleichgewichtslage von der Nullpunkts-

[1]) Für Dichten, für die $n^{1/3} < (8{,}76\,a_H)^{-1}$ ist, also für $\delta > 11{,}0\,a_H$ würden die Spine der Metallelektronen wegen der Austauschwechselwirkung umklappen (siehe Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. Artikel von H. Bethe, S. 485), dadurch würden sich die Ausdrücke für U_F und U_A ändern. Dies wurde aber in Fig. 2 nicht berücksichtigt, denn das Gebiet $\delta > 11{,}0\,a_H$ hat für uns keine Bedeutung.

energie des Fermigases her, ist also im wesentlichen zu $1/\delta^2$ proportional, wie dies auch wegen der hohen Kompressibilität der Alkalimetalle gegenüber Ionenkristallen sein muß. Bei kleineren Gitterkonstanten ($\delta < 6\,a_H$) ändert sich die Sachlage. In diesen Gebieten überwiegt V die Nullpunktsenergie, denn hier macht sich die Wechselwirkung der Atomrümpfe schon stark bemerkbar. Weiterhin ist zu sehen, daß man ohne die Austauschenergie U_A eine viel zu kleine Gitterenergie erhält (58 kcal/Mol statt 126 kcal/Mol). Die Austauschenergie ist also zum Verständnis der metallischen Bindung von wichtiger Bedeutung.

Aus Tabelle 2 ist zu sehen, daß das Minimum der Gitterenergie bei $\delta_0 = 8{,}5\,a_H$ liegt. Dies entspricht der stabilen Gleichgewichtslage. Umgerechnet in Å-Einheiten erhält man

$$\delta_0 = 4{,}5_2\,\text{Å}.$$

Dies Resultat bezieht sich auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Der experimentelle Wert bei -150^0 C ist 5,20 Å[1]). Wenn man diesen Wert mit Hilfe des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, welcher für K $83 \cdot 10^{-6}$/Grad beträgt, auf den absoluten Nullpunkt umrechnet, erhält man

$$\delta = 5{,}15\,\text{Å}.$$

Unser Resultat ist im Verhältnis zu diesem nur um 12% zu klein.

Das Minimum von U beträgt nach Tabelle 2 $-0{,}1930\,\varepsilon^2/a_H$, oder umgerechnet in kalorischen Einheiten wird

$$U = 120{,}5\ \text{kcal/Mol}.$$

Diese Energie ist aufzuwenden, um ein Mol des Metalls am absoluten Nullpunkt der Temperatur in L einwertige Ionen und ebensoviel freie Elektronen zu zerlegen. (L = Loschmidtsche Zahl.)

Anstatt U auf die experimentellen Werte hin zu prüfen, vergleichen wir mit den empirischen Werten die Sublimationswärme S, welche man aus U und der Ionisierungsspannung J des freien Atoms, beim absoluten Nullpunkt folgendermaßen erhält:

$$S = U - J.$$

Mit $J = 99{,}7$ kcal/Mol folgt

$$S = 20{,}8\ \text{kcal/Mol}.$$

Nach Rabinovitsch und Thilo[2]) ist

$$S = 26{,}5\ \text{kcal/Mol}.$$

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. — [2]) E. Rabinovitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 298, 1930.

Man muß hier beachten, daß man S als Differenz zweier 4- bis 5mal größerer Energien erhält, wodurch sich der relative Fehler stark vergrößert. Bei U wäre der relative Fehler viel kleiner.

Aus dem Gang der Gitterenergie kann man auch die Kompressibilität k bestimmen. Diese ist folgendermaßen definiert:

$$k = -v\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v},$$

wo v das Volumen, p den äußeren Druck bedeutet. Mit Hilfe der Beziehung $dU = -pdv$ läßt sich diese Formel umformen. Wenn man für v die ein Ion enthaltende Elementarzelle wählt, also $v = \delta^3/2$ setzt, erhält man

$$\frac{1}{k} = \frac{2}{9\,\delta_0}\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}\,\delta^2}\right)_{\delta=\delta_0},$$

wo U die über die Elementarzelle genommene Gitterenergie bedeutet. Hieraus ergibt sich für Kalium ebenfalls beim absoluten Nullpunkt

$$k = 1{,}1 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{cm^2/dyn}.$$

Bei Landolt und Börnstein ist für den experimentellen Wert bei 1° C $k = 4{,}1 \cdot 10^{-11}$ cm²/dyn angegeben. Mit Hilfe der für verschiedene Temperaturen gemessenen Kompressibilitäten kann man ganz analog, wie es Slater bei den Alkalihalogenidkristallen getan hat, linear auf den Wert der Kompressibilität beim absoluten Nullpunkt extrapolieren. Man erhält so

$$k = 2{,}0 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{cm^2/dyn}.$$

In Anbetracht der Unsicherheit des auf diesem Wege extrapolierten Wertes können wir unser Resultat als ganz befriedigend betrachten. Man muß außerdem noch in Betracht ziehen, daß der von uns bestimmte Wert der Kompressibilität für Einkristalle gilt, während der experimentell bestimmte sich auf das gewöhnliche mikrokristalline Material bezieht, so daß eine wesentlich bessere Übereinstimmung der beiden Resultate nicht zu erwarten ist.

Man könnte voraussichtlich für die berechneten Konstanten noch bessere Resultate erzielen, wenn man für die Elektronen der Ionen eine Verteilungsfunktion benutzen würde, die noch in großer Entfernung vom Kern den wirklichen Verhältnissen besser entspricht als die von uns benutzte, die eine approximative Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung ist. Die genaue Elektronenverteilung der Ionen zu bestimmen ist aber wegen der mathematischen Schwierigkeiten unmöglich. Man könnte es etwa mit den Hartreeschen Eigenfunktionen versuchen, da aber diese

numerische Tabellen und keine analytischen Funktionen sind, würde dies zu äußerst mühsamen numerischen Rechnungen führen.

Aus unseren Ausführungen sieht man, daß man mit dem Metallmodell der freien Elektronen die Kohäsion der Metalle erklären kann. Allerdings ist im vorliegenden Problem das London-Heitler-Heisenbergsche Modell an Exaktheit dem Modell der freien Elektronen überlegen. Aber die Durchrechnung eines konkreten Problems würde beim London-Heitler-Heisenbergschen Modell zu äußerst großen mathematischen Schwierigkeiten führen, so daß man größtenteils nur zu qualitativen Resultaten gelangt.

Die hier gegebenen Ausführungen stellen natürlich nur eine erste Näherung dar. Der Näherungscharakter unserer Annahmen rührt hauptsächlich davon her, daß wir für das Metallelektronengas auch im Innern der Ionen eine konstante Verteilung voraussetzten. In zweiter Näherung hätte man dann die Verteilung des Metallelektronengases im Innern der Ionen nicht mehr als konstant anzusetzen, sondern die Verteilung dort wellenmechanisch zu bestimmen, dies soll in einer späteren Untersuchung durchgeführt werden. Aus unseren Resultaten können wir immerhin schließen, daß unsere Grundannahmen sich von den wahren Verhältnissen nicht zu sehr unterscheiden.

Anhang.

Wir zeigen hier in Analogie mit einer Beweisführung von Jensen (l. c.), daß man bei der Berechnung der gesamten Änderung der kinetischen Energie und Austauschenergie der Fermigase, die Wechselwirkung des Metallelektronengases mit den Ionen und die gegenseitige Wechselwirkung der Ionen bei genügend großem δ ($\delta > 7\,a_{\mathrm{H}}$) näherungsweise als voneinander unabhängig betrachten kann. Wie in 4. erwähnt wurde, hat man bei der Berechnung dieser Wechselwirkungsenergien wegen dem exponentiellen Abfall der Elektronendichte nur die 14 nächstliegenden Nachbarn eines Ions in Betracht zu ziehen. Der Einfachheit und der besseren Übersicht halber beschränken wir uns hier nur auf die 8 unmittelbaren Nachbarn eines Ions. Betrachten wir zunächst die kinetische Energieänderung der Fermigase. Wenn man das herausgegriffene Ion mit dem Index 0, die Nachbarn mit den Indizes 1, 2, ..., 8 und die gesamte Änderung der kinetischen Energie der Elektronengase mit $\overline{U}_F$ bezeichnet, so wird

$$\overline{U}_F = \varkappa_F \int \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}\pi} \left\{ \left[\sum_{i=0}^{8} \Delta\varphi_i + \Delta\Phi \right]^{5/3} - \left[\sum_{i=0}^{8} (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3} \right] \right\}.$$

Wir legen nun um jeden Kern als Mittelpunkt eine Kugel. Den Raumteil, welchen die um den i-ten Kern gelegte Kugelfläche einschließt, bezeichnen wir mit ω_i. Den Radius von ω_i definieren wir so, daß in ω_i

$$\Delta\varphi_i > \Delta\Phi + \sum_{l=0}^{8} \Delta\varphi_l - \Delta\varphi_i$$

sei. In dem für uns wichtigen Gebiet ($\delta \sim 8{,}5\ a_H$) wird der Radius dieser Kugel praktisch mit dem Radius übereinstimmen, welcher durch Gleichung (10) definiert ist. Wegen des exponentiellen Abfalls von $\Delta\varphi$ ist nämlich in der Nähe des i-ten Kernes $\Delta\Phi$ viel größer als die übrigen $\Delta\varphi_l$ ($l \neq i$), so daß man die letzteren neben $\Delta\Phi$ vernachlässigen kann.

In ω_0 ist nun

$$\Delta\varphi_0 > \Delta\Phi + \sum_{i=1}^{8} \Delta\varphi_i,$$

man kann also den Integrand in eine Reihe entwickeln. Wenn man die Reihe nach dem zweiten Glied abbricht, erhält man:

$$\left[\sum_{i=0}^{8} \Delta\varphi_i + \Delta\Phi\right]^{5/3} - \left[\sum_{i=0}^{8} (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}\right] = \frac{5}{3}(\Delta\varphi_0)^{2/3}\left[\sum_{i=1}^{8} \Delta\varphi_i + \Delta\Phi\right]$$

$$- \left[\sum_{i=1}^{8} (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}\right] = [\Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_1]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\varphi_1)^{5/3}]$$

$$+ [\Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_2]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\varphi_2)^{5/3}] + \cdots + [\Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_8]^{5/3}$$

$$- [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\varphi_8)^{5/3}] + [\Delta\varphi_0 + \Delta\Phi]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}]. \quad (11)$$

In ω_k kann man wegen der großen Entfernung der übrigen Ionen alle $\Delta\varphi_l$ außer $\Delta\varphi_k$ und $\Delta\varphi_0$ ganz vernachlässigen[1]) und außerdem die auf drei Glieder reduzierte Summe nach $\Delta\varphi_0 + \Delta\Phi$ in eine Reihe entwickeln. Wenn man sich auch hier mit dem ersten und zweiten Glied der Entwicklung begnügt, erhält man:

$$\left[\sum_{i=0}^{8} \Delta\varphi_i + \Delta\Phi\right]^{5/3} - \left[\sum_{i=0}^{8} (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}\right] = \frac{5}{3}(\Delta\varphi_k)^{2/3}[\Delta\varphi_0 + \Delta\Phi]$$

$$- [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}] = [\Delta\varphi_k + \Delta\varphi_0]^{5/3} - [(\Delta\varphi_k)^{5/3} + (\Delta\varphi_0)^{5/3}]$$

$$+ [\Delta\varphi_k + \Delta\Phi]^{5/3} - [(\Delta\varphi_k)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}] \qquad (k = 1, 2, \cdots, 8). \quad (12)$$

In ω_i ($i = 0, 1, \ldots, 8$) kann man also die Wechselwirkung der Systeme voneinander unabhängig berechnen.

---

[1]) Genau genommen müßte man in ω_k außer $\Delta\varphi_k$, $\Delta\varphi_0$ und $\Delta\Phi$ noch die Elektronenwolken jener Ionen berücksichtigen, deren Entfernung von dem k-ten Ion δ ist. Der besseren Übersicht halber vernachlässigen wir aber diese. Die Mitberücksichtigung dieser Ionen würde an der Beweisführung nichts ändern. Bei der Berechnung der Gitterenergie wurden natürlich auch diese Ionen berücksichtigt.

In den Gebieten außerhalb dieser Kugeln ist, da deren Radien praktisch mit r_0 übereinstimmen

$$\Delta \Phi > \Delta \varphi_i$$
$$(i = 0, 1, \ldots, 8).$$

Da in einem Teil dieses Gebietes entweder die Elektronendichte eines Ions überwiegt und man neben diesem die Elektronendichte der anderen Ionen vernachlässigen kann, oder aber alle $\Delta \varphi$ neben $\Delta \Phi$ sehr klein sind, kann man außerhalb der Gebiete $\omega_0, \omega_1, \ldots, \omega_8$ näherungsweise auch schreiben

$$\Delta \Phi > \sum_{i=0}^{8} \Delta \varphi_i.$$

Hier kann man also ganz analog wie vorhin folgende Umformung vornehmen:

$$\left[\sum_{i=0}^{8} \Delta\varphi_i + \Delta\Phi\right]^{5/3} - \left[\sum_{i=0}^{8} (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}\right] = \frac{5}{3}(\Delta\Phi)^{2/3} \sum_{i=0}^{8} \Delta\varphi_i - \sum_{i=0}^{8} (\Delta\varphi_i)^{5/3}$$
$$= [\Delta\Phi + \Delta\varphi_0]^{5/3} - [(\Delta\Phi)^{5/3} + (\Delta\varphi_0)^{5/3}] + [\Delta\Phi + \Delta\varphi_1]^{5/3}$$
$$- [(\Delta\Phi)^{5/3} + (\Delta\varphi_1)^{5/3}] + \cdots + [\Delta\Phi + \Delta\varphi_8]^{5/3} - [(\Delta\Phi)^{5/3} + (\Delta\varphi_8)^{5/3}]. \quad (13)$$

In diesem Raumteil kann man also die Wechselwirkung des Elektronengases mit den einzelnen Ionen als voneinander unabhängig ansehen.

Wir betrachten nun die Änderung der kinetischen Energie der Elektronengase, welche aus der Wechselwirkung des Gases mit dem 0-ten Ion entsteht. In ω_0 und in dem Raum außerhalb ω_0, mit Ausnahme von ω_1, $\omega_2, \ldots, \omega_8$, hat man für diese Wechselwirkungsenergie nach dem Obigen

$$W_F = \varkappa_F \int \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi_0 + \Delta\Phi]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}]\}. \quad (14)$$

Dies Integral ist also auf einen ziemlich komplizierten Raumteil zu erstrecken, da aber $\Delta \varphi_0$ wegen des exponentiellen Abfalls und der großen Gitterkonstante in $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_8$ klein ist und $\Delta\Phi$ im ganzen Raum konstant verläuft, kann man die Integration bei W_F auch auf diese Gebiete, also praktisch auf den ganzen Raum ausdehnen.

Wir befassen uns nun mit dem Teil der kinetischen Energieänderung der Fermigase, welche aus der gegenseitigen Wechselwirkung zweier Ionen, z. B. des 0-ten und k-ten Ions, zustande kommt. Wenn wir diese Energieänderung mit V_F bezeichnen, so wird nach dem Vorigen

$$V_F = \varkappa_F \int_{\omega_0 + \omega_k} \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_k]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\varphi_k)^{5/3}]\}. \quad (15)$$

Das Integral wird also nur über ω_0 und ω_k erstreckt. Wie aber aus dem Folgenden hervorgeht, macht man nur einen geringen Fehler, wenn man es auf den ganzen Raum ausdehnt. Denn obwohl z. B. $\Delta \varphi_k$ in ω_0 klein ist, wird im Mittelpunkte von ω_0 $\Delta \varphi_0$ wie $1/r^{3/2}$ unendlich, so daß der Integrand, im Gegensatz zum vorigen Fall, in ω_0 ein Maximum aufweist. Entsprechendes gilt von ω_k. Da in dem für uns wichtigen Gebiet ($\delta \sim 8{,}5\ a_H$) ω_0 und ω_k von der Größe des Volumens einer Kugel vom Radius $\sim 3\ a_H$ sind, so ist der größte Teil des über den ganzen Raum genommenen Integrals schon in (15) enthalten. Die Gebiete, welche außerhalb von ω_0 und ω_k liegen, sind in Hinsicht auf das Integral nur von geringer Bedeutung, da dort $\Delta \varphi_0$ sowie $\Delta \varphi_k$ klein sind. Man wird also keine große Ungenauigkeit begehen, wenn man bei V_F die Integration auf den ganzen Raum ausdehnt. Dies wird auch noch dadurch unterstützt, daß die gesamte Energie, welche aus dem Überdecken der Elektronenwolken der Ionen herrührt, nur 8% der gesamten Gitterenergie ausmacht, also kleine Bedeutung hat.

Man erhält also das Resultat, daß man im ganzen Raum die Änderung der kinetischen Energie, welche aus der Wechselwirkung der Ionen mit dem Metallelektronengas und aus der gegenseitigen Wechselwirkung der Ionen entsteht, näherungsweise als voneinander unabhängig betrachten kann. Man erhält nach dem Obigen für die kinetische Energieänderung der Elektronengase, welche aus der Wechselwirkung des 0-ten Ions mit dem Metallelektronengas und den 8 nächsten Nachbarn resultiert:

$$W_F + 8\, V_F,$$

wo die Integration sowohl bei W_F wie bei V_F auf den ganzen Raum ausgedehnt wird.

Die Mitberücksichtigung der sechs weiteren Nachbarn des Ions ändert natürlich nichts an unseren Ausführungen.

Für die Änderung der Austauschenergie kann man ganz analoge Betrachtungen anstellen und zeigen, daß dieselben Vereinfachungen auch dort näherungsweise durchführbar sind.

Dem ungarischen Kultusministerium bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, der Széchenyi-Gesellschaft für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Ortvay danke ich für die dauernde Förderung meiner Arbeit.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, Febr. 1935.

Weitere Eigenschaften der Elektronenwellen.

Von **Max Steck** in Stuttgart.

(Eingegangen am 2. März 1935.)

Die experimentell und theoretisch bisher unbekannt gebliebene physikalische Natur der Elektronenwellen (de Broglie-Wellen) wird aus experimentell gesicherten Befunden in einer früheren und in dieser Arbeit theoretisch erfaßt. Es ergeben sich Eigenschaften der Elektronenwellen und supponierter *Lichtquanten*, die die Auffassung der de Broglie-Wellen als eine *hochfrequente elektromagnetische Wellenstrahlung* (nach Art der Röntgen- und γ-Strahlen) nahelegen. Es wird hier insbesondere eine wichtige Formel für das *kontinuierliche Spektrum* der Elektronenwellen gewonnen, die den Zusammenhang und seine theoretische Beherrschung zwischen den de Broglie-Wellen und dem mit ihnen „natürlich verbundenen" *Lichtquant* der universellen konstanten Wellenlänge $\lambda_0 = 0{,}0242 \cdot 10^{-8}$ cm dartut.

I.

In einer früheren Arbeit[1]), die sich um die Aufhellung der bisher experimentell und theoretisch unbekannt gebliebenen physikalischen Natur der Elektronenwellen (de Broglie-Wellen) bemüht, habe ich durch theoretische Überlegungen Eigenschaften dieser Wellen aufgezeigt, die es nahelegen, die Elektronenwellen als eine äußerst *kurzwellige elektromagnetische Wellenstrahlung* nach Art der Röntgen- und γ-Strahlen aufzufassen. Die Ergebnisse wurden aus den folgenden experimentell gesicherten Beziehungen (Literaturangaben in der obigen Arbeit) gewonnen. Ausgangspunkt war die de Broglie sche Beziehung

$$h/\lambda = m v, \tag{1}$$

(m, v Masse und lineare mechanische Geschwindigkeit des Elektrons, $h =$ Plancksche Konstante, $\lambda =$ Wellenlänge der Elektronenwelle), aus der sich leicht die Massenveränderlichkeit der Elektronen[2]) gemäß der Formel

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\text{[3])}, \tag{2}$$

---

[1]) M. Steck, ZS. f. Phys. **93**, 634, 1935. — [2]) M. Steck, ebenda **93**, 634, 1935. — [3]) Es muß hervorgehoben werden, daß *nicht nur e/m*-Bestimmungen an Elektronen, sondern auch die *direkte Messung der de Broglie-Wellenlängen* (etwa durch Beugungsversuche an geritzten Metallgittern bei hohen Elektronengeschwindigkeiten nach Analogie der für Röntgenstrahlen verwendeten Braggschen Methode) die Gültigkeit dieser Beziehung (2) ergeben, wie sie sinngemäß aus (1) in meiner unter [2]) angeführten Arbeit und nach der dort gegebenen einfachen Ableitung folgt. Siehe M. Ponte, Ann. de phys. **13**, 395, 1930.

mit $\beta = v/c$ ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec = Lichtgeschwindigkeit im freien Äther) ergibt. Unter Zuhilfenahme der theoretischen Kenntnis der Geschwindigkeit u der Ausbreitung der Elektronenwelle (*Wellengeschwindigkeit*) als

$$u = c^2/v \tag{3}$$

konnten sämtliche früheren Ergebnisse hergeleitet werden.

Es ergab sich dort insbesondere die Beziehung (14):

$$\beta^2 \cdot \frac{1}{\lambda_l^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} - \frac{1}{\lambda_0^2} \tag{4}$$

mit den Nebenbedingungen (15):

$$\lambda_l \nu_l = c, \qquad \nu_l = \nu. \tag{5}$$

Dabei war ν_l die Schwingungszahl desjenigen — der Elektronenwelle zugeordneten — *Lichtquants*, die in ihrem numerischen Wert mit der Schwingungszahl ν der Elektronenwelle übereinstimmte, während $\lambda_L = h/mc$ und die *universelle konstante Länge* $\lambda_0 = h/m_0 c$ (m_0 = Ruhemasse des Elektrons) die Wellenlängen von *Lichtquanten* waren, deren Massen μ bzw. μ_0 mit der bewegten bzw. Ruhemasse des Elektrons übereinstimmten. λ_0 ist dabei die, auch aus der mit der Erfahrung in bester Übereinstimmung befundenen Theorie des erst im kurzwelligen Spektralgebiet merklich werdenden *Compton-Effektes* bekannte konstante Länge

$$\lambda_0 = 0{,}0242 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} = 0{,}0242\,\text{Å}. \tag{6}$$

Aus (4), (5) und in Verbindung mit einer weiteren dort hergeleiteten Eigenschaft der Elektronenwellen [siehe Formel (9)] konnten wir die wichtige Beziehung (16) folgern:

$$\lambda = \frac{1}{\beta} \cdot \lambda_l, \tag{7}$$

wonach die Wellenlänge λ der Elektronenwelle stets gleich der im Verhältnis $1/\beta$ vergrößerten Wellenlänge λ_l desjenigen *Lichtquants* ist, dessen Schwingungszahl ν_l mit der der Elektronenwelle ν übereinstimmt. (7) kann direkt dazu benutzt werden, die Wellenlängen der Elektronenwellen anwendbarer Voltgeschwindigkeiten experimentell zu messen und tabellarisch zu berechnen (siehe die als Anhang beigefügte Tabelle).

Hieran anknüpfend sollen jetzt weitere Eigenschaften der Elektronenwellen theoretisch abgeleitet werden, die die eingangs erwähnte, mit aller bisherigen experimentellen und für unsere Ableitungen benutzten Kenntnis im Einklang stehende[1]) Auffassung der Elektronenwellen als einer hochfrequenten elektromagnetischen Wellenbewegung nach Art der Röntgen- und γ-Strahlen in hohem Maße zu stützen geeignet sind.

II.

1. Die de Broglie sche Beziehung (1) kann auch geschrieben werden:

$$\frac{h}{\lambda} = m c \cdot \frac{v}{c} = \frac{h}{\lambda_L} \cdot \beta, \tag{1a}$$

woraus bei Division durch $h\,(\neq 0)$ folgt

$$\lambda = \frac{1}{\beta}\,\lambda_L. \tag{7a}$$

Dies ist die analoge Beziehung zu (7) für dasjenige *Lichtquant*, dessen Masse μ mit der bewegten Elektronenmasse übereinstimmt. — Wegen der Gültigkeit der allgemeinen Relationen $\lambda_l \nu_l = c$, $\lambda_L \nu_L = c$ folgt aus (7) und (7a) notwendig:

$$\boxed{\lambda_l = \lambda_L} \tag{8}$$

mit den zu (5) analogen Nebenbedingungen: $\nu_l = \nu_L = \nu$.

(8) besagt in Worten:

Die beiden Lichtquanten, von denen einerseits die Masse, andererseits die Schwingungszahl bezüglich mit der bewegten Elektronenmasse bzw. der Schwingungszahl der Elektronenwelle übereinstimmen, sind identisch.

Durch diesen Satz gelingt die zahlenmäßige Erfassung des *kontinuierlichen Spektrums der Elektronenwellen*, wie wir im folgenden zeigen wollen. Dies scheint dann in engstem Zusammenhang mit der sogenannten *„Bremsstrahlung"* der Elektronenwellen zu stehen. Auf Grund der von der klassischen Elektrodynamik entwickelten Vorstellungen ist bei der Bremsung eines Elektrons eine *elektromagnetische Strahlung* zu erwarten. Diese sogenannte Bremsstrahlung ist nach den Angaben des unter Fußnote 1 dieser Seite zitierten neuesten Werkes *bei allen Elektronengeschwindigkeiten auch*

[1]) Über die experimentellen Befunde an Elektronenwellen unterrichtet ausführlich das eben erschienene Buch: J. Hengstenberg u. K. Wolf, „Elektronenstrahlen und ihre Wechselwirkung mit Materie", Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys., Bd. 6, Abschn. I, A, Leipzig 1935.

wirklich beobachtet worden. Wir lesen dort[1]): „F. L. Mohler und C. Boeckner[2]) fanden ein *kontinuierliches Bremsspektrum* bereits bei Elektronengeschwindigkeiten von 2 bis 20 Volt . . . *Wesentlich größere Bedeutung hat die Bremsstrahlung bei Elektronengeschwindigkeiten von ungefähr 1* kV *aufwärts, wo das experimentell bequem zugängliche Gebiet der Röntgenwellenlängen erreicht wird.*"

Gerade auf diese Voltgeschwindigkeiten beziehen sich aber unsere Aussagen und Eigenschaften der Elektronenwellen, die gerade mit Hilfe der in diesem Bereich nicht zu vernachlässigenden Massenveränderlichkeit gewonnen sind.

2. Bei Berücksichtigung des durch (8) gegebenen Zusammenhangs folgt aus der wichtigen Beziehung (4) die folgende:

$$\boxed{\lambda_L = \lambda_0 \sqrt{1-\beta^2}}, \tag{9}$$

die in Worten folgendermaßen gefaßt werden kann:

Die Wellenlänge des der Elektronenwelle zugeordneten Lichtquants — dessen Masse oder wegen (8) auch, dessen Schwingungszahl mit der der Elektronenwelle übereinstimmt — *ist stets gleich ein und derselben im Verhältnis* $\sqrt{1-\beta^2}$ *verkürzten universellen konstanten,* durch (6) gegebenen *Lichtwellenlänge* λ_0 *desjenigen Lichtquants, dessen Masse mit der Ruhemasse des Elektrons übereinstimmt*[3]).

3. Führt man diesen Zusammenhang (9) in (7) oder — was wegen (8) dasselbe ist — in (7a) ein, so ergibt sich die als Zusammenfassung der abgeleiteten Einzeleigenschaften für Elektronenwellen zu betrachtende fundamentale Eigenschaft, die sich in der Formel ausdrückt:

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \frac{1}{\beta} \sqrt{1-\beta^2}$$

---

[1]) Siehe das in der vorigen Fußnote zitierte Buch, S. 223. — [2]) F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. J. Res. **6**, 673, 1931. — [3]) Für die entsprechenden Schwingungszahlen gilt natürlich dann die (9) entsprechende Relation

$$\nu_L = \frac{\nu_0}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{9a}$$

wo $\nu_0 = 1{,}24 \cdot 10^{20}\,\mathrm{sec}^{-1}$ wegen (6) ebenfalls eine universelle Konstante darstellt. — Die Schwingungszahlen der zugeordneten Lichtquanten stehen also formal in derselben Beziehung, wie die bewegte und Ruhemasse des Elektrons.

oder

$$\boxed{\lambda = \lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{\beta^2} - 1}}\ ^{1}) \qquad (10)$$

Der physikalische Sinn von (10) läßt sich so fassen:

Das kontinuierliche Spektrum der Elektronenwellen (de Broglie-Wellen), *d. h. die Wellenlänge λ jeder Elektronenwelle, ergibt sich als das durch die lineare mechanische Geschwindigkeit v des Elektrons vermöge der Formel* (10) *eindeutig bestimmte Vielfache ein und derselben universellen konstanten Lichtwellenlänge $\lambda_0 = 0{,}0242 \cdot 10^{-8}$ cm, die demjenigen Lichtquant zukommt, dessen Masse mit der Ruhemasse des Elektrons übereinstimmt.*

Damit ist gezeigt, daß die auch beim Compton-Effekt als integrierender Deutungs- und Erklärungsgrund der Wellennatur und des physikalischen Phänomens auftretende, durch (6) gegebene *Licht*wellenlänge λ_0 (des Röntgengebiets) *auch für die Elektronenwellen als wichtigster theoretischer Baustein* (neben der Geschwindigkeit der Elektronen) in Betracht kommt, und in hohem Maße die (schon von de Broglie vermutete) Auffassung der Elektronenwellen als einer hochfrequenten elektromagnetischen Wellenstrahlung der Ausbreitungsgeschwindigkeit u (Überlichtgeschwindigkeit) zu stützen imstande ist. Die experimentelle Untersuchung der Elektronenwellen, insbesondere die ihrer „*Bremsstrahlung*" und deren Spektrum (siehe oben), muß jetzt in der endgültigen Entscheidung der Frage nach der physikalischen Natur der Elektronenwellen Klarheit bringen. Jedenfalls wird man nach unseren theoretischen Ableitungen vermuten dürfen, daß auch bei Elektronenwellen *analoge Effekte*, wie sie bei Röntgen- und γ-Strahlen bekannt sind, auftreten, worauf auch der Umstand folgerichtig hinzudeuten scheint, daß man zur Erklärung der in den Elektronenbeugungsbildern auftretenden Abweichungen und der sogenannten *Kikuchi*schen Linien analog dem optischen Fall einen „*Brechungsindex*" einführen mußte. Dies deutet alles auf eine elektromagnetische Strahlung.

---

[1]) Da (10) mit Benutzung von (4), in die die Wellengeschwindigkeit $u = c^2/v$ der Elektronenwellen in der Form $u^2/c^2 = c^4/v^2c^2 = 1/\beta^2$ eingeht, abgeleitet ist, ist mit (10) auch die folgende Formel äquivalent

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{u^2}{c^2} - 1}. \qquad (10\,a)$$

Darin ist auch der Grund dafür zu sehen, weshalb wir (10) *nicht direkt* aus (1) mit Benutzung von (2) hergeleitet haben, da bei dieser rein *formalen* Art der Gewinnung von (10) *nicht* ersichtlich würde, daß der Wellengeschwindigkeit u der Elektronenwellen in der Endformel tatsächlich Rechnung getragen ist.

(10) kann direkt zur *expliziten zahlenmäßigen Beherrschung der de Broglie-Wellen* herangezogen werden. Die in dieser und der unter Fußnote [1]) S. 489 genannten Arbeit erkannten, die physikalische Natur der Elektronenwellen betreffenden Eigenschaften sind aus der als Anhang beigegebenen Tabelle sämtlich zu ersehen.

III. Anhang.

Die Tabelle gibt die für Elektronenwellen wichtigen Daten, insbesondere die unter Einbeziehung der Massenveränderlichkeit *berechneten de Broglie-Wellenlängen*, sowie die auf Grund unserer hergeleiteten Eigenschaften entsprechenden Daten der mit den Elektronenwellen *„natürlich verbundenen" Lichtquanten.*

Elektronenwellen.

$\lambda = h/mv$ cm	ν sec^{-1}	$u = c^2/v$ cm/sec	$\beta = v/c$	v cm/sec	m/m_0	m g
			0	0	1	$9{,}03 \cdot 10^{-28}$
$2{,}40 \cdot 10^{-9}$	$1{,}25 \cdot 10^{20}$	$30 \cdot 10^{10}$	0,1	$0{,}3 \cdot 10^{10}$	1,005	9,08
1,18	1,27	15	0,2	0,6	1,020	9,21
1,00	1,278	12,78	0,235	0,705	1,0288	9,295
$7{,}67 \cdot 10^{-10}$	1,30	10	0,3	0,9	1,048	9,47
5,53	1,35	7,5	0 4	1,2	1,091	9,85
4,18	1,43	6,0	0,5	1,5	1,154	$1{,}04 \cdot 10^{-27}$
3,21	1,56	5,0	0.6	1,8	1,250	1,13
2,46	1,75	4,3	0,7	2,1	1,400	1,26
1,81	2,07	3,75	0,8	2,4	1,666	1,50
1,29	2,58	3,33	0,90	2,70	2,064	1,86
1,10	2,99	3,29	0,91	2,73	2,41	2,17
1,02	3,19	3,26	0,92	2,76	2,55	2,30
1,00	3,229	3,229	0,9205	2,7615	2,559	2,312
$9{,}55 \cdot 10^{-11}$	3,23	3,22	0.93	2,79	2,72	2,45
8,74	3,65	3,19	0,94	2,82	2,93	2,65
7,94	3,96	3,15	0,95	2,85	3,20	2,89
7,04	4,43	3,12	0,96	2,88	3,57	3.22
6,05	5,10	3,09	0,97	2,91	4,11	3,71
4,23	7,23	3,06	0,98	2,94	5,80	5,24
3,44	8,80	3,03	0,990	2,970	7,08	6,39
3,26	9,28	3,027	0,991	2,973	7,47	6,74
3,07	9,85	3,024	0,992	2,976	7,91	7,15
2,86	$1{,}05 \cdot 10^{21}$	3,021	0,993	2,979	8,46	7,64
2,65	1,14	3,018	0,994	2,982	9,14	8,25
2,42	1,24	3,015	0,995	2,985	10,01	9,04
2,16	1,39	3,012	0,996	2,988	11,19	$1{,}01 \cdot 10^{-26}$
1,87	1,60	3,009	0,997	2,991	12,92	1,16
1,53	1,96	3,006	0,998	2,994	15,82	1,42
1,08	2,78	3,003	0,999	2,997	22,36	2,02
		3,000	1,000	3,000		

Lichtquanten.

	$\lambda_L = c/\nu_L$ cm	ν_L sec^{-1}	$\hbar \cdot \nu_L$ erg	μ_L g
	$1\,\mu = 10^{-4}$	$3{,}00 \cdot 10^{14}$	$1{,}96 \cdot 10^{-12}$	$2{,}2 \cdot 10^{-33}$
	$1\,\text{Å} = 10^{-8}$	$3{,}00 \cdot 10^{18}$	$1{,}96 \cdot 10^{-8}$	$2{,}2 \cdot 10^{-29}$
	10^{-9}	$3{,}00 \cdot 10^{19}$	$1{,}96 \cdot 10^{-7}$	$2{,}2 \cdot 10^{-28}$
	$\lambda_0 = 2{,}42 \cdot 10^{-10}$	$1{,}24 \cdot 10^{20}$	$8{,}11 \cdot 10^{-7}$	$9{,}035 \cdot 10^{-28}$
	2,40	1,25	8,18	9,08
	2,36	1,27	8,30	9,21
	2,30	1,30	8,50	9,47
	2,22	1,35	8,82	9,85
	2,09	1,43	9,35	$1{,}04 \cdot 10^{-27}$
	1,92	1,56	$1{,}02 \cdot 10^{-6}$	1,13
	1,71	1,75	1,14	1,26
	1,45	2,07	1,35	1,50
	1,16	2,58	1,68	1,86
	1,003	2,99	1,955	2,172
	1,000	3,00	1,96	2,2
	$9{,}40 \cdot 10^{-11}$	3,19	2,08	2,30
	9,28	3,23	2,11	2,45
	8,21	3,65	2,38	2,65
	7,57	3,96	2,59	2,89
	6,77	4,43	2,89	3,22
	5,88	5,10	3,33	3,71
	4,15	7,23	4,72	5,24
	3,41	8,80	5,74	6,39
	3,23	9,28	6,07	6,74
	3,04	9,85	6,44	7,15
	2,85	$1{,}05 \cdot 10^{21}$	6,86	7,64
	2,63	1,14	7,45	8,25
	2,42	1,24	8,11	9,03
	2,15	1,39	9,09	$1{,}01 \cdot 10^{-26}$
	1,87	1,60	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$	1,16
	1,53	1,96	1,28	1,42
	1,08	2,78	1,81	2,02
	1,00	3,00	1,96	2,2

Röntgen-Strahlen

γ-Strahlen

Felder in der Mechanik.

Von **Ulrich Weyer** in Rostock.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1935.)

Die Feldertheorie des Elektromagnetismus wird auf die Mechanik übertragen. Die dabei notwendigen Abstraktionen sind nicht schwieriger als bei dem Elektromagnetismus.

Fig. 1.

Gegeben sei ein mit geringer Geschwindigkeit rotierender Ring (Fig. 1). Er besitzt die Energie:

$$E = \tfrac{1}{2} \cdot m \cdot v^2. \tag{1}$$

Unter m wollen wir stets die Quantität der Materie verstehen. Die Spannkraft in dem Innern des Ringes sei formal:

$$P = \mathfrak{h} \cdot m v. \tag{2}$$

Dann gilt:

$$\mathfrak{h} = \frac{P}{m v}. \tag{3}$$

Wir erweitern die rechte Seite der Gleichung (1) mit $\mathfrak{h}$ und dem Volumen V des Ringes. Dann ist:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{m \cdot v}{V} \cdot \frac{v}{\mathfrak{h}} \right) \cdot \mathfrak{h} \cdot V. \tag{4}$$

Wir setzen weiter:

$$\mathfrak{b} = \frac{m \cdot v}{V} \cdot \frac{v}{\mathfrak{h}}. \tag{5}$$

Die Energiegleichung nimmt dann die Form an:

$$E = \tfrac{1}{2} \cdot b \cdot \mathfrak{h} \cdot V. \tag{6}$$

b ist eine Funktion von $\mathfrak{h}$ [vgl. Gleichung (5)]. Wir setzen formal:

$$b = \varsigma \cdot \mathfrak{h}, \tag{7}$$

Damit wird:

$$\varsigma = \frac{m}{V} \cdot \left(\frac{v}{\mathfrak{h}} \right)^2. \tag{8}$$

Da man die Kraft auf die Elektrizitätsmenge $P/e = \mathfrak{E}$ die „elektrische Feldstärke" und die Kraft auf den Magnetismus $P/\overline{m} = \mathfrak{H}$ die „magnetische Feldstärke" nennt, so wollen wir die Kraft auf die Bewegungsgröße $\dfrac{P}{m \cdot v} = \mathfrak{h}$ die „mechanische Feldstärke" nennen.

Wir berechnen nun für unser einfaches Beispiel (Fig. 1) die durch die Gleichungen (3), (5), (7) eingeführten Größen.

Die Spannkraft in dem rotierenden Ringe beträgt:

$$P = \frac{m}{V} \cdot v^2 \cdot F \quad \text{(Vgl. „Hütte I“, 25. Aufl., S. 681).} \tag{9}$$

Hierbei bedeutet F den Querschnitt des Ringes.

Damit wird:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{h} &= \frac{P}{m \cdot v} = \frac{m v^2 F}{V \cdot m v} = \frac{m v^2 F}{2 \pi r F \cdot m v} = \frac{v}{2 \pi r} = \frac{r \cdot \omega}{2 \pi r}, \\ \mathfrak{h} &= \frac{\omega}{2 \pi} = f. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

ω bedeutet die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Ringes und f die sekundliche Drehzahl. Wir erhalten den Satz:

Die mechanische Feldstärke des rotierenden Ringes ist gleich der Anzahl der Umdrehungen je Zeiteinheit, sie ist gleich der „Frequenz“ der Umdrehungen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit v zu dieser Frequenz nennen wir „Wellenlänge“ bei der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v und setzen:

$$\lambda = \frac{v}{f} = \frac{v}{\mathfrak{h}}, \tag{11}$$

$$\lambda = \frac{r \cdot \omega \cdot 2 \pi}{\omega},$$

$$\lambda = 2 \pi r. \tag{12}$$

Die „Wellenlänge“ des rotierenden Ringes ist gleich seinem Umfang.

Wir berechnen jetzt die Größe b aus der Gleichung (5):

$$b = \frac{m \cdot v}{V} \cdot \frac{v}{\mathfrak{h}}.$$

Mit Gleichung (11) wird:

$$b = \frac{m v}{V} \cdot \lambda, \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} b &= \frac{m v}{V} \cdot 2 \pi r = \frac{m v}{2 \pi r F} \cdot 2 \pi r, \\ b &= \frac{m v}{F}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Wegen formaler Analogie zum Magnetismus nennen wir diese Größe fortan: „Mechanische Induktion“. Die mechanische Induktion ist beim rotierenden

Ring gleich der Bewegungsgröße, die durch die Flächeneinheit des feststehend gedachten Querschnitts dringt.

Die Größe ς nach Gleichung (8) beträgt:

$$\varsigma = \frac{m}{V} \cdot \left(\frac{v}{\mathfrak{h}}\right)^2,$$

und mit Gleichung (11):

$$\left.\begin{aligned} \varsigma &= \frac{m}{V} \cdot \lambda^2, \\ \varsigma &= \frac{m}{V} \cdot (2\pi r)^2, \\ \varsigma &= 4\pi^2 \cdot \frac{m}{V} \cdot r^2. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Massendichte des Ringes nennen wir S:

$$S = \frac{m}{V}. \tag{16}$$

Dann gilt:

$$\varsigma = 4\pi^2 \cdot S \cdot r^2. \tag{17}$$

ς kennzeichnet eine Ringeigenschaft. Diese ist unabhängig von der Größe der mechanischen Feldstärke. Bei gleicher Feldstärke, d. h. bei gleicher Drehzahl dringt um so mehr bewegte Masse durch den ruhenden Querschnitt, je größer die Massendichte S ist. Und es dringt um so mehr Bewegungsgröße mv hindurch, je größer r^2 ist; denn es wächst bei gleicher Drehzahl sowohl m wie auch v proportional mit dem Radius. Wir nennen daher ς die „mechanische Durchlässigkeit".

Zeichnen wir bei gegebenem Ringe die mechanische Induktion b als Funktion der mechanischen Feldstärke $\mathfrak{h}$, so erhalten wir eine durch den Nullpunkt gehende gerade Linie mit der Neigung α, wobei:

$$\operatorname{tg} \alpha = \varsigma = 4\pi^2 S \cdot r^2. \tag{18}$$

Die Fläche unter dieser Linie ist ein Maß für die zu jedem Werte von b zugehörige Energiedichte im Ringe, wobei wir das Verhältnis der Energie zum Ringvolumen die Energiedichte nennen.

Da wir unter m die Quantität der Materie verstehen, gelten unsere Formeln zunächst nur für kleine Geschwindigkeiten. Die Funktion b über $\mathfrak{h}$, die wir soeben ableiteten, ist daher nicht eine Gerade durch den Nullpunkt, sondern eine begrenzte, durch den Nullpunkt gehende Strecke.

Ist die vom Ring umschlossene Fläche klein gegenüber dem Ringquerschnitt F, so können wir die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen nicht mehr als gleich betrachten. Wir zerlegen uns dann den Ring in viele kleine einzelne Rotationskörper, die wir in Analogie zum Magnetismus

mechanische Induktionslinien oder mechanische Induktionsröhren nennen. Die mechanische Energie des Gesamtringes ergibt sich dann zu:

$$E = \iint b \, \mathrm{d}\mathfrak{h} \, \mathrm{d}V. \tag{19}$$

Rotiert der Ring (Fig. 1) bereits mit Lichtgeschwindigkeit und lassen wir nun noch so große Kräfte auf ihn wirken, die die Rotation noch beschleunigen sollen, so, lehrt die Erfahrung, behält die Bewegungsgröße $m \cdot v = m \cdot c$ doch ihren konstanten Wert. Die Energie, für die wir fordern, daß die Gleichung (19) auch bei großen Geschwindigkeiten gilt, wird dadurch bei konstantem V eine Funktion von der Feldstärke allein. Da die Energie

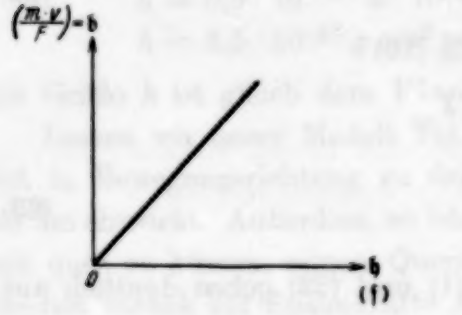


Fig. 2.

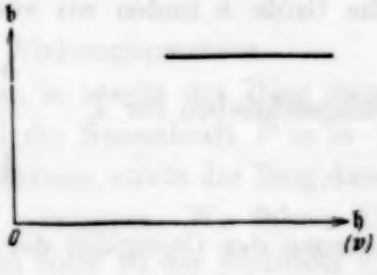


Fig. 3.

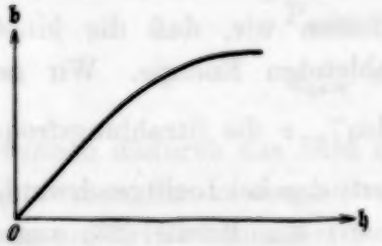


Fig. 4.

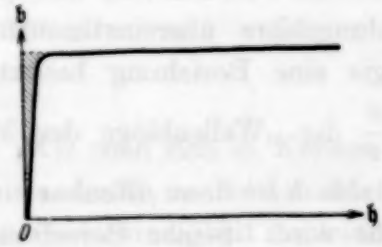


Fig. 5.

weiterhin zunehmen kann, das Volumen aber konstant bleibt, müssen wir der Feldstärke $\mathfrak{h}$ die Eigenschaft zuschreiben, bei Erreichen der Lichtgeschwindigkeit noch zu wachsen. Wir erklären deshalb die Feldstärke nicht mehr als Drehfrequenz f, sondern als Feldstärke schlechthin und schreiben statt der Gleichung

$$\lambda = \frac{v}{f} \text{ jetzt formell } \lambda = \frac{c}{\nu}. \tag{20}$$

Zeichnen wir wiederum die mechanische Induktion b als Funktion der Feldstärke $\mathfrak{h}$, so erhalten wir ein Stück einer geraden Linie, die parallel zur Abszisse verläuft.

Zwischen den Kurven der Fig. 2 und 3 muß es einen Übergang geben. Wir erhalten auf diese Weise Kurven von der Art der Fig. 4 und 5, die

physikalisch gleichbedeutend in verschiedenem Maßstabe dargestellt sind. Es sind Sättigungslinien wie die Linien der magnetischen Induktion. Die Energie wird wiederum als Fläche unter der Linie b über $\mathfrak{h}$ dargestellt. Betrachtet man in Fig. 4 den Anfang als linear ansteigend, so geht die Gleichung (19) über in die Gleichung (1). Vernachlässigen wir in der Fig. 5 die schräg schraffierte Fläche, so geht die Gleichung (19) über in die Gleichung

$$E = b \cdot \nu \cdot V. \tag{21}$$

Die beiden Konstanten b und V fassen wir zusammen zu einer einzigen Konstanten h. Dann gilt:

$$E = h \cdot \nu. \tag{22}$$

Für die Größe h finden wir aus Gleichung (13)

$$h = m \cdot v \cdot \lambda$$

oder umgeschrieben für λ

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}. \tag{23}$$

Die Grenzen der Gültigkeit der Formeln (1) und (22) gehen deutlich aus den Fig. 4 und 5 hervor.

Da die Formeln (22) und (23) formal mit gleichen Formeln in der Strahlungslehre übereinstimmen, so vermuten wir, daß die kinetische Energie eine Beziehung besitzt zur strahlenden Energie. Wir nennen $\lambda = \frac{c}{\nu}$ die „Wellenlänge der Materiewellen", ν die Strahlungsfrequenz. Die Größe h ist dann offenbar ein Grenzwert, der bei Lichtgeschwindigkeit erreicht wird. Seiner Berechnung legen wir die Formel (23) zugrunde. Für $v = c$ wird

$$h = m \cdot c \cdot \lambda_{\text{Grenzwert}}. \tag{24}$$

Der Grenzwert der Wellenlänge für das Elektron, das wir bisher als kleinsten Materiebaustein kennen, ist unbekannt. Bekannt ist aber der Grenzwert der Protonwellenlänge. Aus der Rydberg-Konstanten R läßt sich als kürzeste Protonwellenlänge errechnen:

$$\frac{1}{R} = \lambda_{\text{Grenz Proton}} = 0{,}912 \cdot 10^{-5} \text{ cm}. \tag{25}$$

Wir bringen sie in Zusammenhang mit dem Protondurchmesser und finden:

$$\lambda_{\text{Grenz Proton}} = L_H \cdot (2\pi\alpha), \tag{26}$$

wobei L_H = Protondurchmesser und

$$\alpha = 137{,}3. \tag{27}$$

Als kürzeste Elektronenwelle vermuten wir entsprechend

$$\lambda_{\text{Grenz Elektron}} = L \cdot (2\pi\alpha), \tag{28}$$

wobei

$$L = \text{Elektrondurchmesser} = 2{,}8 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} \tag{29}$$

und wiederum $\alpha = 137{,}3$.

Dann wird mit der Elektronmasse

$$M = 0{,}9 \cdot 10^{-27}\,\text{g} \tag{30}$$

die Größe

$$h = M \cdot c \cdot (L \cdot 2\pi\alpha), \tag{31}$$

$$h = 0{,}9 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 2{,}8 \cdot 10^{-13} \cdot 2\pi \cdot 137{,}3, \tag{32}$$

$$h = 6{,}5 \cdot 10^{-27}\,\text{g cm}^2\,\text{sec}^{-1}.$$

Die Größe h ist gleich dem Planckschen Wirkungsquantum.

Lassen wir unser Modell Fig. 1 rotieren, so strebt der Ring danach, sich in Bewegungsrichtung zu dehnen, weil die Spannkraft $P = m \cdot v \cdot \mathfrak{h}$ auf ihn einwirkt. Außerdem, so lehrt die Erfahrung, strebt der Ring danach, sich quer zu kürzen, seinen Querschnitt zu verringern. Wir führen dieses Streben zurück auf Spannkräfte P_{quer}, die in einer zu der Richtung von v senkrechten Ebene liegen und setzen:

$$P_{\text{quer}} = m \cdot v \cdot \mathfrak{h}_{\text{quer}}, \tag{33}$$

$$\mathfrak{h}_{\text{quer}} = \frac{P_{\text{quer}}}{m \cdot v}. \tag{34}$$

Wir gewinnen dadurch das Bild der Fig. 6. Wie man sich in Kreisen um den elektrischen Strom magnetische Feldlinien denkt, so denken wir uns in Kreisen um die Richtung der mechanischen Geschwindigkeit mechanische Feldlinien.

Jede Masse besteht aus Atomen, zwischen denen sich der sogenannte Äther befindet. Die Feldstärke $\mathfrak{h}_{\text{quer}}$ wirkt durch diesen Äther zwischen den Atomen hindurch in der beschriebenen Art verkürzend. Es besteht kein Grund, anzunehmen, daß nicht auch im Äther außerhalb der ja willkürlich angenommenen Ringoberfläche in Kreisen um den Ringquerschnitt mechanische Feldlinien vorhanden sind. Diesen Feldlinien schreiben wir aus Gründen der Analogie zum Magnetismus einen Richtungssinn zu, ohne vorerst aufzuzeigen, wie sich dieser äußern mag.

Wir bringen in dieses Zirkularfeld des Ringes S einen zweiten Ring E, der also nach Fig. 7 mechanisch über den Äther gekoppelt ist. Die Feldlinien $\mathfrak{h}_{\text{quer}\,\varsigma}$ bewirken, daß Ring E von Ring S beeinflußt wird, sich zu kontrahieren, oder anders ausgedrückt, es wirkt eine Anziehungskraft von dem umschlossenen Teil von Ring S auf den Ring E ein. Wir behaupten

weiter, daß von dem Ring S in dem Sinne auf den Ring E eingewirkt wird, daß er anfängt zu rotieren. Dieser rotierende Ring E besitzt ebenfalls ein mechanisches Feld $\mathfrak{h}_{quer\,E}$, das auf den Ring S rückwirkt und auf ihn

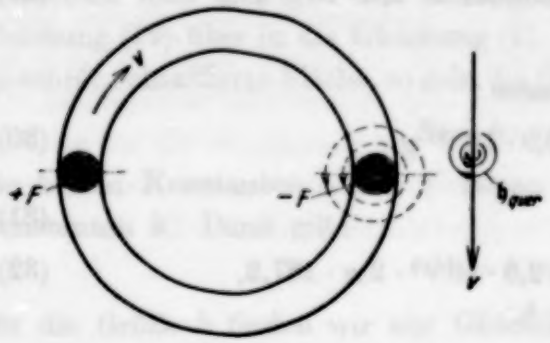


Fig. 6.

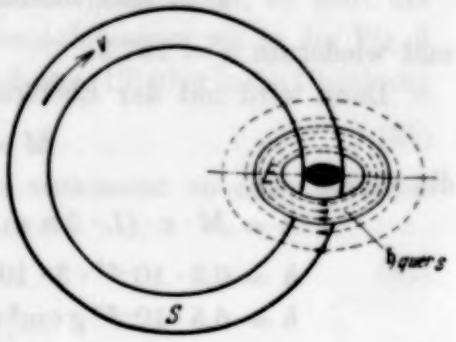


Fig. 7.

eine Kraft ausübt. Die Kraft zwischen den beiden Ringen wird nach Formel (2) den Feldstärken $\mathfrak{h}_{quer}$ und $m \cdot v$ proportional sein.

$$\left.\begin{aligned} P &= \mathfrak{h}_{quer\,S} \cdot (m \cdot v)_E, \\ P &= \mathfrak{h}_{quer\,E} \cdot (m\,v)_S. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Wir setzen

$$\mathfrak{h} = \frac{b}{\varsigma} \doteq \frac{m\,v}{\varsigma \cdot r^2}, \tag{36}$$

dann wird:

$$P = \frac{(m \cdot v)_S \cdot (m\,v)_E}{\varsigma \cdot r^2}. \tag{37}$$

Gegeben sei nun ein rotierender Ring, aus dem ein schmales Stück herausgeschnitten ist. Um die Analogie zum Magnetismus weiter zu er-

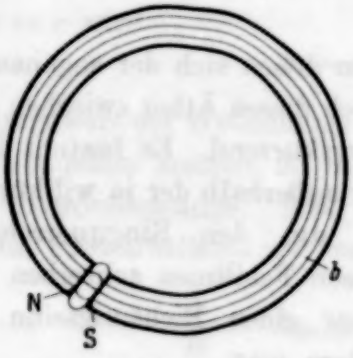


Fig. 8.

Fig. 9.

halten, schreiben wir der Induktion b die Eigenschaft zu, daß die Summe Σb über den ganzen Querschnitt F genommen für das ganze System konstant ist, d. h. wir betrachten das System mit den b Linien als in sich geschlossen:

$$\int b\,dF = \text{konst.} \tag{38}$$

Dann müssen wir annehmen, daß die Feldstärke $\mathfrak{h}$ an den Endflächen N und S eine Unstetigkeitsstelle besitzt. Wir betrachten diese Flächen als Ausgangsflächen für neue Feldlinien $\mathfrak{h}_N$, die sich mit den für geschlossenen Ring geltenden Feldlinien $\mathfrak{h}_1$ vereinen. Als resultierende Felder ergeben sich:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{h}_{\text{res. innen}} &= \mathfrak{h}_1 - \mathfrak{h}_N, \\ \mathfrak{h}_{\text{res. außen}} &= \mathfrak{h}_1 + \mathfrak{h}_N. \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Außen herrsche die Durchlässigkeit ς_a und innen die Durchlässigkeit ς_i. Dann gilt:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{h}_{\text{res. innen}} &= \frac{b_i}{\varsigma_i} = \mathfrak{h}_1 - \mathfrak{h}_N, \\ \mathfrak{h}_{\text{res. außen}} &= \frac{b_a}{\varsigma_a} = \mathfrak{h}_1 + \mathfrak{h}_N, \\ \mathfrak{h}_1 &= \frac{b_i}{\varsigma_i} + \mathfrak{h}_N = \frac{b_a}{\varsigma_a} - \mathfrak{h}_N. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

$$\mathfrak{h}_N = \frac{1}{2}\left(\frac{b_a}{\varsigma_a} - \frac{b_i}{\varsigma_i}\right). \tag{41}$$

An der Trennfläche zwischen innen und außen ist $b_a = b_i$ also

$$\mathfrak{h}_N = \frac{1}{2}\, b \cdot \left(\frac{1}{\varsigma_a} - \frac{1}{\varsigma_i}\right). \tag{42}$$

$\mathfrak{h}$ erleidet somit an der Frontfläche des Ringteiles einen Sprung von

$$\mathfrak{h}_{\text{res. innen}} - \mathfrak{h}_{\text{res. außen}} = -2\,\mathfrak{h}_N = b \cdot \left(\frac{1}{\varsigma_i} - \frac{1}{\varsigma_a}\right). \tag{43}$$

Deuten wir wiederum $\mathfrak{h}$ als Frequenz einer Materiewelle, so müssen wir folgern: Durch den Spalt wird die Wellenlänge des Ringteiles geändert.

Wir lassen nun den Spalt zunehmen, bis von dem Ring nur noch eine bewegte Kugel übrigbleibt. Die Wellenlänge dieser Kugel muß dann größer sein als der Kugeldurchmesser und kann nicht gleich groß sein [vgl. (28)].

Lassen wir ebenso das gekoppelte System der Fig. 7 zu zwei Kugeln zusammenschrumpfen, und deuten diese als Weltkörper, z B. als Sonne und Erde, so scheint uns die frühere Behauptung bestätigt, daß die um die Sonne in Kreisen angeordneten Feldlinien eine Richtung besitzen, die alle Planeten in demselben Sinne um die Sonne rotieren lassen und die Gleichung (37) sei als „Allgemeine Gravitationsgleichung" bezeichnet. Sie widerspricht nicht der Erfahrung.

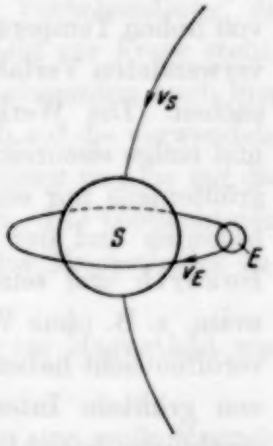


Fig. 10.

(Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Einfluß von Faserstruktur und Magnetfeldabkühlung auf den Magnetisierungsverlauf.

Von **O. Dahl** und **Fr. Pawlek** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1935.)

Beeinflussung des Magnetisierungsverlaufs der Eisen-Nickel-Legierungen durch Fasertextur. — Einfluß der von Bozorth, Dillinger und Kelsall angegebenen Abkühlung im Magnetfeld auf gefaserte und quasi-isotrope Proben. — Einfluß der Magnetfeldabkühlung auf eisenreiche Legierungen. — Erörterung der in ihren Einzelheiten wiedergegebenen Versuchsergebnisse.

I. Einleitung.

Unter bestimmten Walz- und Glühbedingungen gelingt es bekanntlich, dem polykristallinen Werkstoff eine ausgeprägte Fasertextur (Rekristallisationstextur) zu geben. Da die magnetischen Eigenschaften sehr stark von der Kristallrichtung abhängig sind, muß sich für derartig vorbehandelte Bleche ein starker Unterschied in dem Verhalten gegenüber einem normal hergestellten Blech mit ungeordneter Kristallitenlage ergeben[1]). Der Zweck der nachfolgenden Untersuchungen war, die Größe dieses Unterschiedes bei den Eisen-Nickel-Legierungen von 40 bis 90% Ni festzustellen und seine Bedeutung für die technische Verwendung zu prüfen. Während der Ausführung der Untersuchungen wurde von Bozorth, Dillinger und Kelsall[2]) in kurzen Mitteilungen über die Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften durch Anlegen eines Magnetfeldes während der Abkühlung von hohen Temperaturen berichtet. Es lag nahe, den Einfluß des von ihnen verwendeten Verfahrens auf die Proben mit verschiedener Textur zu untersuchen. Die Werkstoffauswahl wurde für diese Versuche durch Eisen und einige eisenreiche Legierungen ergänzt. Es ist klar, daß diese Versuche größtenteils nur eine Wiederholung der Versuche der genannten Verfasser bedeuten und nur eine Bestätigung ihrer Ergebnisse geben können. Da Bozorth und seine Mitarbeiter aber ihre Versuchsresultate nur auszugsweise, z. B. ohne Wiedergabe der aufgenommenen Magnetisierungskurven, veröffentlicht haben, andererseits ihr Befund aber theoretisch und praktisch von größtem Interesse ist, schien die Mitteilung auch dieser Versuchsergebnisse berechtigt.

---

[1]) O. Dahl u. J. Pfaffenberger, ZS. f. Phys. **71**, 93, 1931. — [2]) R. M. Bozorth, J. F. Dillinger u. G. A. Kelsall, Phys. Rev. **45**, 742, 1934; R. M. Bozorth, ebenda **46**, 232, 1934; G. A. Kelsall, Physics **5**, 169, 1934.

II. Verwendete Legierungen, Behandlung, Meßverfahren.

Zu den Versuchen wurden folgende Werkstoffe herangezogen: die hochpermeablen Eisen-Nickel-Legierungen mit 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80 und 90% Ni, die Legierung Perminvar mit 45% Ni, 30% Fe, 25% Co, Armco-Eisen, Si-Fe-Legierungen mit 3 und 6% Si; Ni-Fe-Legierung mit 8% Ni; Co-Fe-Legierung mit 10% Co. Die Herstellung erfolgte in allen Fällen aus technisch reinen Werkstoffen (schwedisches Holzkohleneisen, Mond-Nickel, Silicium nach Goldschmidt, Würfelkobalt) durch Schmelzen im Hochfrequenzofen. Die Gußbarren wurden durch Schmieden und Walzen auf die Blechdicke von 0,3 mm gebracht. Die bei der Verarbeitung notwendigen Zwischenglühungen erfolgten zur Verhütung einer Oxydation stets im Wasserstoffstrom. Die Spezialbehandlung zur Ausbildung einer Faserstruktur wurde bei den reversiblen Eisen-Nickel-Legierungen und Perminvar angewendet. Die Gesamtfeststellungen über die Abhängigkeit der Texturausbildung von dem Walz- und Glühprozeß werden an anderer Stelle beschrieben werden. Hier seien nur kurz die beiden Behandlungen, die zur Ausbildung der verschiedenen Strukturen, einmal der Faserstruktur und andererseits des ungeordneten Gefüges, angewendet wurden, angegeben.

Ungeordnete Kristallitenlage: Heißwalzen der Schmiedestücke zu Blech von 1,5 mm Dicke, Glühen bei 750°, Kaltwalzen auf 0,3 mm = 80% Dickenverminderung, Glühen bei 1100°.

Faserstruktur: Kaltwalzen der Schmiedestücke von 20 mm auf 0,3 mm = 98,5% Dickenverminderung, Glühen bei 1100°.

Die Proben unterscheiden sich also nur in dem Kaltwalzgrad. Für die weiteren Legierungen erübrigt sich eine Angabe der Vorbehandlung, da bei ihnen nur der Einfluß der Abkühlung im Magnetfeld zur Frage steht. Die gemessenen Proben der einzelnen Legierungen entstammten auch hier stets ein und derselben Schmelze, sie waren völlig gleich auf die verwendete Endstärke gebracht und die Schlußglühung und Abkühlung war bis auf die verschiedene Einwirkung des Magnetfeldes völlig gleich. Die beobachteten Änderungen sind somit mit Sicherheit dem Einfluß des Magnetfeldes zuzusprechen.

Die Ausführung der Glühungen bzw. Abkühlung im Magnetfeld war folgende:

1. Longitudinales Feld. Über einen Röhrenofen war eine große Magnetspule geschoben. Die Proben — Streifen von 20 mm Breite und 500 mm Länge — wurden auf 1000° unter Wasserstoff erhitzt, 1 Stunde lang bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam abgekühlt, so daß die Tem-

peratur um etwa 100° pro Stunde sank. Gleichzeitig wurde durch die Magnetspule ein Gleichstrom geschickt. Das Feld fällt in seiner Stärke nach den Enden der Spule stark ab. In der Streifenmitte betrug es unter Berücksichtigung des Entmagnetisierungsfaktors rund 120 Ø. Bei 350° wurde dann der Magnetisierungsstrom abgeschaltet und die Proben im Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt.

2. *Transversales Feld.* Durch bifilare Wicklung des Ofens war die magnetische Einwirkung des Heizstromes ausgeschaltet. Der Röhrenofen wurde so zwischen die 600 mm breiten Schenkel eines U-förmigen Elektromagneten gelegt, daß das Feld senkrecht zur Ofenachse wirkte. Die Blechstreifen wurden längs in den Ofen eingebracht, Walzebene parallel, Walzrichtung senkrecht zur Feldrichtung. Die Feldstärke in der Mitte zwischen beiden Schenkeln, wo sich später die Proben befanden, betrug rund 360 Ø. Die wahre innere Feldstärke liegt natürlich wegen des hohen Entmagnetisierungsfaktors bedeutend niedriger. Eine eindeutige Magnetisierung in der gewollten Richtung ist aus dem gleichen Grunde nicht zu erreichen, es ist vielmehr anzunehmen, daß in den Randzonen die Streifen unter einer Feldstärke merklich anderer Richtung standen. Bei der quantitativen Auswertung des Kurvenverlaufes, wie er für die im Querfeld abgekühlten Proben erhalten wurde, ist dieser Umstand, was hier nicht geschehen ist, unter Umständen mit in Rechnung zu setzen. Die thermischen Bedingungen waren dieselben wie in dem oben beschriebenen Versuche.

Die Messung der Proben erfolgte mit dem an anderer Stelle beschriebenen Streifenmeßgerät[1]). Die benutzten Streifen waren stets in Walzrichtung aus den Blechen bzw. Bändern entnommen. Die exakte Bestimmung der Anfangspermeabilität durch Verfolgung der Magnetisierungskurve bis zu genügend geringen Feldstärken war bei den extrem weichen Legierungen nicht möglich. Die Extrapolation aus den Werten bei den mit genügender Sicherheit gemessenen Feldstärken ist mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet, da eine eventuelle Richtungsänderung im Anfangsgebiete nicht berücksichtigt wird. Die extrapolierten Werte stellen daher nur Minimalwerte dar. Es sind aus diesem Grunde in der Tabelle neben den μ_0-Werten die Permeabilitätswerte für 0,03 Ø, die als völlig sicher anzusehen sind, angegeben.

Die Messungen sind in ihren Einzelheiten durch Wiedergabe der aufgenommenen Neukurven in den Fig. 2 bis 17 dargestellt. Die mit *a* bezeichneten dick gezeichneten Kurven beziehen sich auf die Proben mit

[1]) P. C. Herrmann, ZS. f. techn. Phys. **13**, 541, 1932; J. Pfaffenberger, Arch. f. Eisenhüttenw. **7**, 117, 1933.

Faserstruktur; die mit b bezeichneten dünn gezeichneten Kurven auf quasiisotrope Proben. Der Index 1, z. B. a_1, gilt für langsame Abkühlung ohne Magnetfeld, 2 langsame Abkühlung im Längsfeld, 3 im Querfeld, schließlich gibt 4 bei den Legierungen mit 65 bis 80% Ni die schnelle Luftabkühlung von 700° = Permalloybehandlung an. Eine Übersicht über die hauptsächlich interessierenden Kenngrößen gibt ergänzend Tabelle 1. Für sämtliche Proben der Eisen-Nickel-Reihe wurde die erzielte Faserstruktur durch Röntgenaufnahmen kontrolliert. Die Streifen wurden auf etwa 0,07 mm Dicke abgebeizt und dann senkrecht zur Blechebene mit Molybdänstrahlung durchleuchtet. Die Belichtungsdaten waren: 40 kV_e, 20 mA, 4 Stunden; der Abstand Probe—Film betrug 50 mm.

III. Versuchsergebnisse und ihre Erörterung.

a) Faserstruktur der Nickel-Eisen-Legierungen. Alle Proben mit 80% Reckgrad ergaben nach dem Glühen ein quasiisotropes Bild. Das Ziel, bei allen Eisen-Nickel-Legierungen durch den Reckgrad von 98,5% die gleiche einfache Rekristallisationstextur mit (100) als Walzebene und [010] als Faserrichtung, entsprechend den bereits für Nickel[1]) und die 40%ige Legierung[2]) gemachten Angaben, zu erhalten, wurde nicht erreicht. Im ganzen wurden drei verschiedene Typen von Rekristallisationstexturen beobachtet. Nur die Legierungen mit 40, 50 und 90% Ni zeigen eine scharfe Ausprägung der Würfellage; bei den Legierungen mit 60 bis 80% Ni findet sich neben ihr noch eine andere Lage; diese hat als Faserrichtung ebenso wie die Walzebene noch die [112]-Richtung, doch ist (110) nicht mehr parallel zur Blechebene, wie sie es bei der ursprünglichen Walztextur war. Es scheint so, als ob die Kristalle bei ihrer Umlagerung von der [112]-Lage in die [100]-Lage steckengeblieben wären. Welche der beiden Texturen überwiegt, läßt sich nur schwer beurteilen. Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt das Perminvar. Die Rekristallisationstextur ist nicht sehr scharf ausgeprägt und mit keiner der bekannten Texturen zu identifizieren.

Die Gründe für dieses verschiedene Verhalten der einzelnen Legierungen können mehrere sein. Es ist möglich, daß durch höheren Reckgrad oder durch Glühen bei höheren Temperaturen die genaue Einstellung einer Würfeltextur erzwungen werden kann. Auf diese Möglichkeit wurde verzichtet, um die Einheitlichkeit der Vorbehandlung zu wahren. Ein anderer Grund kann in der Beeinflussung der Rekristallisation durch Verunreini-

[1]) F. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **56**, 485, 1929. — [2]) O. Dahl u. J. Pfaffenberger, Metallwirtsch. **14**, 25, 1935.

Tabelle 1.

Material	Struktur	Behandlung	μ_0	μ bei 0,03 Ø	μ_{max}	H_c	Br $= \frac{J_r}{J_s}$
40 % Ni 60 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	2 600	2 950	13 400	0,23	0,35
		long. „ [1])	3 000	3 400	18 350	0,20	0,42
		trans. „ [1])	2 000	2 500	9 200	0,22	0,25
	Faser-struktur	ohne Feld	1 900	2 000	12 100	0,28	0,29
		long. „	2 400	2 600	16 450	0,22	0,44
		trans. „	1 500	1 800	8 200	0,19	0,21
50 % Ni 50 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	3 400	4 500	36 400	0,12	0,63
		long. „	4 000	4 600	46 500	0,11	0,68
		trans. „	3 000	3 300	21 200	0,11	0,34
	Faser-struktur	ohne Feld	2 400	2 700	47 500	0,17	0,77
		long. „	2 000	2 600	70 000	0,09	0,73
		trans. „	2 500	2 500	20 900	0,15	0,40
60 % Ni 40 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	2 100	2 100	7 600	0,34	0,40
		long. „	(1 500)	3 000	98 000	0,06	0,60
		trans. „	1 300	1 600	19 600	0,09	0,35
	Faser-struktur	ohne Feld	1 850	1 900	8 200	0,34	0,42
		long. „	(2 000)	3 200	74 000	0,07	0,49
		trans. „	1 400	1 500	14 500	0,20	0,35
65 % Ni 35 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	1 750	1 750	8 700	0,32	0,27
		long. „	(2 000)	5 000	118 000	0,04	0,50
		trans. „	1 500	1 700	21 700	0,12	0,43
		Permalloy-Glühung [2])	5 600	5 800	27 800	0,13	0,47
	Faser-struktur	ohne Feld	1 750	1 750	7 350	0,40	0,29
		long. „	(4 000)	35 000	111 000	0,04	0,43
		trans. „	1 600	1 650	12 000	0,20	0,40
		Permalloy-Glühung	(2 000)	2 500	41 500	0,07	0,51
70 % Ni 30 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	2 050	2 100	7 450	0,21	0,17
		long. „	(15 000)	91 000	160 000	0,03	0,40
		trans. „	2 000	3 300	15 000	0,10	0,26
		Permalloy-Glühung	(6 000)	12 500	45 000	0,06	0,41
	Faser-struktur	ohne Feld	2 150	2 200	7 400	0,22	0,20
		long. „	(7 000)	62 000	154 000	0,03	0,40
		trans. „	2 500	3 600	19 600	0,09	0,25
		Permalloy-Glühung	(7 000)	11 200	40 000	0,07	0,41
75 % Ni 25 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	2 150	2 200	8 100	0,24	0,23
		long. „	(9 500)	25 000	96 000	0,04	0,60
		trans. „	2 300	2 500	16 200	0,10	0,20
		Permalloy-Glühung	(8 500)	12 500	50 000	0,06	0,46
	Faser-struktur	ohne Feld	2 300	2 350	8 200	0,30	0,37
		long. „	(5 000)	7 600	56 000	0,08	0,60
		trans. „	2 000	2 200	21 200	0,12	0,46
		Permalloy-Glühung	(7 500)	9 500	50 000	0,07	0,45

[1]) long. Feld = longitudinales Feld, trans. Feld = transversales Feld. —
[2]) Permalloy-Glühung = luftgekühlt von 700° ab.

Material	Struktur	Behandlung	μ_0	μ bei 0,03 ϑ	μ_{max}	H_c	$Br = \frac{J_r}{J_s}$
80 % Ni 20 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	3000	3 100	14 300	0,22	0,54
		long. „	(3500)	9 000	82 000	0,05	0,58
		trans. „	2000	2 200	6 000	0,17	0,14
		Permalloy-Glühung	(8500)	37 000	94 000	0,03	0,52
	Faserstruktur	ohne Feld	2900	2 950	13 200	0,21	0,58
		long. „	(2500)	3 800	59 000	0,07	0,68
		trans. „	2500	3 500	11 100	0,10	0,16
		Permalloy-Glühung	(4500)	8 000	62 000	0,04	0,40
90 % Ni 10 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	1100	1 150	11 100	0,27	0,61
		long. „	2050	2 150	10 700	0,22	0,55
		trans. „	940	1 030	2 900	0,35	0,21
	Faserstruktur	ohne Feld	1900	2 000	7 800	0,38	0,55
		long. „	2150	2 400	11 300	0,26	0,58
		trans. „	1500	1 550	4 500	0,35	0,32
45 % Ni 30 % Fe 25 % Co Perminvar	regellose Verteilung	ohne Feld	600	600	2 800	0,70	0,10
		long. „	(5000)	40 000	160 000	0,05	0,42
		trans. „	450	530	6 000	0,46	0,30
	Faserstruktur	ohne Feld	600	600	2 900	0,90	0,20
		long. „	(4000)	40 000	173 000	0,02	0,20
		trans. „	450	530	1 500	0,62	0,07
Armco-Eisen	regellose Verteilung	ohne Feld	520	615	8 750	0,69	0,71
		long. „	560	640	10 300	0,69	0,73
		trans. „	570	630	3 100	1,28	0,41
97 % Fe 3 % Si	regellose Verteilung	ohne Feld	1150	1 200	9 400	0,51	0,63
		long. „	1750	1 800	15 400	0,41	0,75
		trans. „	600	750	7 800	0,52	0,56
94 % Fe 6 % Si	regellose Verteilung	ohne Feld	900	1 050	6 900	0,45	0,39
		long. „	1500	1 650	12 500	0,31	0,50
		trans. „					
92 % Fe 8 % Ni	regellose Verteilung	ohne Feld	160	160	550	6,50	0,31
		long. „	155	160	485	6,40	0,28
		trans. „	140	140	450	7,6	0,30
90 % Fe 10 % Co	regellose Verteilung	ohne Feld	310	310	1 500	3,60	0,51
		long. „	360	365	2 000	2,85	0,57
		trans. „	230	230	1 170	4,5	0,52

gungen liegen. Der Mangangehalt der Proben (etwa 1 %) scheint dabei aber eine untergeordnete Rolle zu spielen, wie zumindest für die Legierung 40 % Ni/60 % Fe bewiesen wurde. Und schließlich kann es sich auch um ein spezifisches Verhalten der betreffenden Legierung handeln. Dies ist beim Perminvar vielleicht der Fall. Weitere Feststellungen hierüber werden folgen.

b) Magnetische Ergebnisse. 1. *Allgemeines.* Der technische Magnetisierungsvorgang, die Einordnung der spontanen Magnetisierungen der Einzelbezirke in die Feldrichtung, vollzieht sich nach den heutigen Anschauungen durch drei Arten von Vorgängen (Fig. 1). Auf dem Teil I der Magnetisierungskurve bewirkt das angelegte Feld durch reversible Wandverschiebungen ein Anwachsen der günstig zur Feldrichtung orientierten Bezirke auf Kosten der weniger günstig gerichteten Bezirke. Der steile Anstieg in Teil II erfolgt durch irreversible Wandverschiebungen (Umklappungen) über ganze Einzelbezirke bzw. Gruppen von Einzelbezirken. Schließlich in Teil III erfolgt sodann reversibel die völlige Eindrehung dieser Magnetisierungen in die Feldrichtung. Von diesen Vorgängen sind nur die an dritter Stelle erwähnten Drehprozesse, die die langsame Annäherung der Magnetisierung an die Sättigung bewirken, rechnerisch durch Kristallenergie und Magnetostriktion voll erfaßt. Für die an erster Stelle genannten reversiblen Wandverschiebungen, die für die Größe der bei kleinen Feldstärken auftretenden Magnetisierung, ins besondere der Anfangspermeabilität, maßgeblich sind, hat man in Verbindung mit den in jedem Realkristall anzunehmenden Spannungszuständen eine anschauliche Modellvorstellung entwickeln können. Die Anfangspermeabilität ist demnach um so größer, je kleiner die Amplitude dieser Verspannungen σ und die Magnetostriktion λ ist, da durch das äußere Feld die bei der Umrichtung der Magnetisierung auftretende Magnetostriktion gegen diese inneren Spannungen erfolgen muß.

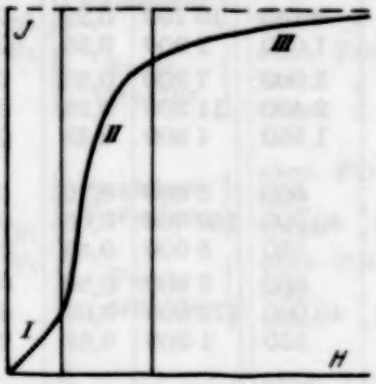


Fig. 1. Die drei Abschnitte der Magnetisierungskurve (nach R. Becker. Leipziger Vorträge 1933).
I. Reversible Wandverschiebungen.
II. Irreversible Wandverschiebungen.
III. Reversible Drehprozesse.

$$\mu_0 = \frac{8}{9}\,\pi\,\frac{I_s^2}{\lambda\,\sigma_i}$$

(I_s = Sättigungsmagnetisierung, σ_i = mittlere Eigenspannungen). Die für diese Vorstellung notwendige Annahme von inneren Spannungen kann zwanglos durch Kristallbaufehler und insbesondere bei technischen Werkstoffen durch Einlagerung von Fremdstoffen oder Ausscheidungen begründet werden. Für die bei hochpermeablen, also weichen reinen Werkstoffen beobachteten Permeabilitäten kann die erforderliche Spannungshöhe darüber hinaus als ursächlich mit dem ferromagnetischen Zustand ver-

knüpft angesehen werden: Die bei der spontanen Magnetisierung unterhalb des Curie-Punktes in den Einzelbezirken auftretende Magnetostriktion bewirkt eine von Einzelbezirk zu Einzelbezirk wechselnde elastische Verzerrung, wobei die Größe der auftretenden Spannung durch Magnetostriktion (λ) $\times$ Elastizitätsmodul (E) gegeben ist. Voraussetzung für diese Spannungsgröße ist allerdings, daß der Curie-Punkt so niedrig bzw. die Abkühlung so schnell ist, daß diese magnetostriktive Längenänderung nur elastisch aufgenommen wird. Umgekehrt werden die so berechneten Spannungen gemäß obigem Ausdruck die naturgegebene Begrenzung für die Permeabilität bedeuten. Diese Berechnungen sind für die Eisen-Nickel-Reihe von Kersten[1]) durchgeführt worden und haben nicht nur qualitativ den Verlauf der Anfangspermeabilität über dem Nickelgehalt bestätigt, sondern haben bemerkenswerterweise weitgehende quantitative Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten erzielen lassen. — Ausschließlich qualitativer Natur sind die Vorstellungen über die im mittleren Teil der Magnetisierungskurve stattfindenden irreversiblen Vorgänge und die mit ihrem stärkeren Einsetzen im ursächlichen Zusammenhang stehende Koerzitivkraft. Die Magnetisierung der Einzelbezirke springt hier durch Umklappungen (Barkhausen-Sprünge) um 180 oder 90° in die energetisch gleichwertigen Vorzugslagen um, die der Feldrichtung benachbart sind. Aus diesen Lagen beginnt dann der mit starkem Energieaufwand verbundene Eindrehprozeß in die Feldrichtung. Die Höhe der durch diese Umklappungen innerhalb eines engen Feldstärkenbereiches erhaltenen Magnetisierung (Knie der Kurve) ergibt sich bei einem Werkstoff mit regelloser Kristallitenanordnung zu etwa 0,6 I_s aus dem mittleren Winkel der Vorzugslagen zur Feldrichtung von 45° mit abgerundeter Ausprägung. Beim Einkristall mit Vorzugsrichtung parallel zur Feldrichtung oder bei entsprechender Faserstruktur muß diese Magnetisierung höher als bei regelloser Verteilung und zwar bis zur Sättigung bzw. entsprechend der bestehenden Fehlordnung bis dicht an diese heranführen. Bei ungünstiger Fasertextur wird der Steilanstieg bei niedrigeren Werten als für die regellose Verteilung beendet sein und in den langsamen Anstieg des Drehprozeßgebietes übergehen. Für die Höhe der Koerzitivkraft sind wieder die inneren Verspannungen ihrer Größe und ihrer Verteilung nach als verantwortlich anzunehmen und zwar in dem Sinne, daß Verspannungen in kleinsten Bereichen und eine gleichsinnige Spannung ohne Einfluß sind. Eine Änderung dieser Verspannungen durch die Fasertextur ist nicht zu erwarten.

---

[1]) M. Kersten, ZS. f. techn. Phys. **12**, 668, 1931.

Abgesehen von der Anordnung der Kristallite besteht nun nach den genannten amerikanischen Arbeiten noch eine starke Abhängigkeit des Ablaufs der Umklappungen von der Art der Abkühlung in der Nähe des Curie-Punktes. Die zur Deutung gegebenen Anschauungen greifen wiederum auf die durch die spontane Magnetisierung der Einzelbezirke auftretende Magnetostriktion zurück. Liegt der Curie-Punkt bzw. das Temperaturgebiet, in dem sich der Anstieg der Magnetisierung in den Einzelbezirken bis praktisch zur Sättigung vollzieht, so hoch, daß die Elastizitätsgrenze in diesem Temperaturgebiet niedrig ist und infolge Überschreitung der Rekristallisationsgrenze eine Verfestigung nicht auftritt, so wird der Einzelbezirk sich entsprechend der Magnetostriktion plastisch ohne nachbleibende Verfestigungsspannungen verformen. Liegt der Curie-Punkt dagegen unterhalb dieses Temperaturbereiches oder erfolgt die Abkühlung sehr schnell, so wird bei gleicher Lage und Verteilung der magnetisierten Einzelbezirke, die ja durch die Kristallenergie bestimmt sind, jeder Einzelbezirk und damit der ganze Werkstoff durch die Magnetostriktion elastisch verspannt (Elastizitätsmodul $E \times \lambda$). Zwischen beiden Grenzfällen sind natürlich je nach der Lage des CuriePunktes alle Zwischenstufen möglich. Die von Kersten gegebene Berechnung (siehe oben) würde für den letztgenannten Grenzfall gelten und durchaus nicht die Begrenzung der Anfangspermeabilität geben können. Die Auswirkung dieses verschiedenen Zustandes auf die Magnetisierung durch Umklappprozesse wäre dann folgende: Die Umklappungen in die antiparallele Richtung verlaufen praktisch ohne Energieaufwand, da die neue Lage kristallenergetisch die gleiche ist und die Magnetostriktion in der betreffenden Lage unabhängig von dem Vorzeichen der Magnetisierungsrichtung ist. Die 90°-Umklappungen beanspruchen dagegen Arbeit entsprechend der Magnetostriktion, da in der um 90° versetzten Richtung jetzt bei Zimmertemperatur die Magnetostriktion elastisch erfolgen muß.

Bei den schnell abgekühlten Werkstoffen fällt dieser starke Energieaufwand für die 90°-Umklappungen weg. Die Spannungshöhe ist infolge elastischer Aufnahme der Magnetostriktion vor und nach der 90°-Umklappung gleich, es braucht nur eine Verlagerung zu erfolgen.

Der innere Zustand der langsam abgekühlten Legierungen ist nun durch Anlegen eines Magnetfeldes während der Abkühlung nach den kurzen theoretischen Angaben von Bozorth in dem Sinne verändert zu denken, daß bei längsgerichtetem Feld die energiereichen 90°-Umklappungen beseitigt und durch ein Querfeld ihnen ausschließlich die spätere Magnetisierung übertragen wird. Durch das im Curie-Punkt angelegte Längsfeld — genügend

hohe Lage des Curie-Punktes natürlich vorausgesetzt — wird der Magnetisierungsvektor vom ersten Auftreten der Magnetisierung an in den der Richtung des Feldes benachbarten magnetischen Vorzugslagen festgehalten, entsprechend tritt nur in diesen Richtungen die plastische Magnetostriktion ein. Durch die Entmagnetisierung nach der Abkühlung werden die Magnetisierungen in diesen durch die plastische Verformung festgelegten Richtungen gleichmäßig parallel und antiparallel verteilt. Bei der erneuten Magnetisierung kommen sodann für den Steilanstieg der Magnetisierung auf dem Kurventeil II nur die praktisch ohne Energieverbrauch verlaufenden Umklappungen um 180° in Frage; es ist also ein steilerer Anstieg der Kurven zu erwarten. Die Höhe, bis zu der dieser Anstieg führt, sollte dagegen nach dieser Anschauung gleichbleiben, d. h. der Anteil der Drehprozesse sollte unverändert bleiben.

Durch eine zusätzliche Annahme, die das gegenseitige Verhältnis von Kristallenergie und Magnetostriktion berücksichtigt und zu der man durch die hier erhaltenen Versuchsresultate gedrängt wird, erscheint aber auch eine Beeinflussung des Drehprozeßgebietes erklärlich und naheliegend. Ist das Magnetfeld bei der Abkühlung groß genug, so wird die spontane Magnetisierung von ihrem Beginn an sogar in die Feldrichtung selbst gezwungen und in dieser Richtung die von Kristall zu Kristall wechselnde plastische Magnetostriktion bewirkt. Nach Aufheben des äußeren Feldes dreht sich die Magnetisierung in den Einzelkristallen bzw. Einzelbezirken sodann so weit in die magnetische Vorzugsrichtung, bis die auftretende magnetostriktive Spannung der Kristallenergie das Gleichgewicht hält. Die Magnetisierung der Einzelbezirke nimmt also eine Mittelstellung zwischen Feldrichtung und der bevorzugten Kristallrichtung ein, die je nach dem gegenseitigen Verhältnis von Kristallenergie und Magnetostriktion näher zur bevorzugten Kristallrichtung oder zur Feldrichtung liegt. Nach Entmagnetisierung ist diese Magnetisierung gleichmäßig parallel und antiparallel verteilt. Bei der Ummagnetisierung erfolgen wiederum auf dem mittleren Teil der Kurve nur Klappungen um 180°, die aber nun entsprechend diesen Mittelstellungen die Magnetisierung bis nahe zur Sättigung führen können. Schließlich ist auch der anschließende Drehprozeß durch die Magnetostriktion erleichtert.

Für die Abkühlung im Querfeld ergibt sich das entsprechende Bild. Die 180°-Umklappungen sollten hier ausgeschaltet sein, die Magnetisierung hätte lediglich durch die 90°-Umklappungen und Drehprozesse zu erfolgen. Die in den senkrecht aufeinander stehenden Richtungen vorliegende Energiedifferenz läßt es dabei fraglich erscheinen, ob diese 90°-Umstellungen noch

in jedem Falle als Umklappungen zu bezeichnen sind oder ob sie bei geringer Ausprägung der energetischen Vorzugslage, je nach der Größe und Verteilung der Magnetostriktion in den einzelnen Kristallrichtungen, als Drehprozesse aufgefaßt werden müssen.

Jedenfalls ergibt sich aus den Gesamtüberlegungen: Die Magnetisierung der im Längsfeld abgekühlten Legierungen ist in den irreversiblen Gebieten gegenüber den ohne Magnetfeld abgekühlten Werkstoffen erleichtert. Die Drehprozesse sind zurückgedrängt, im günstigsten Falle können die 180°-Umklappungen bis zur Sättigung führen; bei Querfeldabkühlung ist die Magnetisierung erschwert; bei schneller Abkühlung wird sich eine mittlere Permeabilität ergeben.

Auf die Betrachtung der Anfangspermeabilität und der Koerzitivkraft ist hier ebenso wie bei den amerikanischen Forschern nicht näher eingegangen worden. Falls die für sie bestimmenden Spannungszustände von Kristallbaufehlern und Ausscheidungen abhängig sind, wird man durch die Anwendung der Magnetfeldabkühlung kaum Änderungen zu erwarten haben; im Falle der Ausscheidungen wäre durch langsame Abkühlung eine Herabsetzung der Permeabilität und Erhöhung der Koerzitivkraft gegenüber dem schnell abgekühlten Zustand zu erwarten. Falls die magnetostriktiven Spannungen maßgebend sind, so wäre Verbesserung durch langsame Abkühlung mit ihrer plastischen Magnetostriktion zu erwarten und schließlich in gewissem Ausmaß eine Änderung durch das Magnetfeld möglich. Die aufgenommenen Versuchsresultate schließen sich weitgehend diesen Voraussetzungen an; zum großen Teil entziehen sie sich jedoch der Deutung und seien hier nur mitgeteilt.

2. *Verhalten der Eisen-Nickel-Legierungen.* Bei den Legierungen mit 40 und 50% Ni (Fig. 2 und 3), bei denen die Faserrichtung [100] gut ausgeprägt ist und der magnetischen Vorzugsrichtung entspricht, schaltete die Faserstruktur die Drehprozesse weitgehend aus; der Kurvenanteil der Umklappungen führt bei angenähert konstanter Neigung der Kurve bis zu 90% der Sättigung. Der verbleibende Anteil an Drehprozessen ist zwanglos durch die bestehende Fehlordnung zu erklären. Die Wirkung des Längsfeldes ist sowohl für den quasiisotropen wie für den gefaserten Werkstoff gering. Als Begründung wäre anzuführen: der Curie-Punkt liegt bei beiden schon recht niedrig (370 bzw. 500°); bei der 50%igen Legierung ist die Magnetostriktion in der [100]-Richtung und damit die Energieeinsparung durch Wegfall der 90°-Klappungen gering. Dem steht allerdings entgegen, daß die Herabsetzung der Magnetisierbarkeit durch die Querfeldglühung recht beträchtlich ist. Bei den Legierungen mit Faserstruktur teilt sich dabei die Kurve in zwei Äste verschieden steilen Anstiegs auf, von denen der

erste wohl den noch verbliebenen 180°-Klappungen, der zweite den 90°-Klappungen zuzuschreiben ist. Die Koerzitivkraft wird durch die verschiedenen Behandlungsverfahren nicht merklich beeinflußt. Bemerkenswerterweise liegt die Anfangspermeabilität bei Faserstruktur stets etwas niedriger als bei regelloser Verteilung. Besonders kraß, und zwar über einen größeren Feldstärkenverlauf des Anfangsgebietes zeigt sich dies bei der Legierung mit 40% Ni. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Anfangspermeabilität ist gering: bei Längsfeld kleine Erhöhung, bei Querfeld

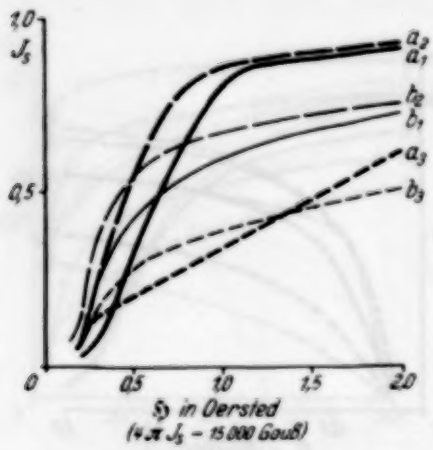


Fig. 2. 40% Ni + 60% Fe.

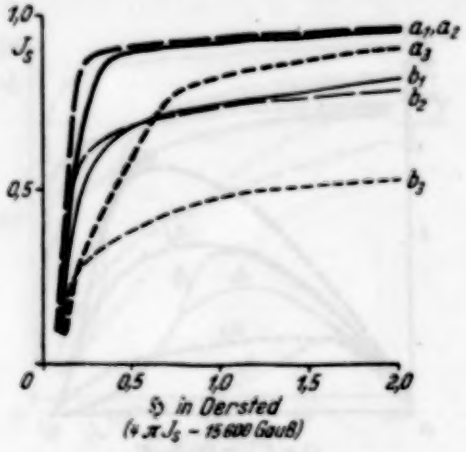


Fig. 3. 50% Ni + 50% Fe.

geringfügige Erniedrigung. Für die praktische Verwendung ist das durch die Faserung mit oder ohne Magnetfeldabkühlung erzielte Verhalten für den Spezialfall wichtig, wo bei geringen Feldstärken praktisch der Sättigungszustand erzielt werden soll, und für alle die Fälle, wo über einen größeren Magnetisierungsbereich gleichmäßige Zunahme der Magnetisierung verlangt wird (Fig. 4).

Entgegengesetzten Einfluß der Faserstruktur haben wir bei der Legierung mit 90% Ni (Fig. 5) zu erwarten. Bei gleich gut ausgeprägter [100]-Textur ist die energetische Vorzugsrichtung die bei etwa 70% Ni von [100] nach [111] übergeht, hier die [111]-Richtung. Sie schließt mit der Feldrichtung [100] einen Winkel von 55° gegenüber einem mittleren Winkel von 45° bei quasiisotroper Anordnung ein, Umklappungen sollten unter diesen Verhältnissen stets nur um 180° erfolgen, der auf die Drehprozesse entfallende Anteil der Magnetisierung sollte vermehrt sein. Dieser letzten Forderung entspricht, wenigstens qualitativ, die gegenseitige Lage der Kurven, und zwar sowohl bei Abkühlung ohne Magnetfeld als auch bei Anlegen eines Längsfeldes. Die schwache Einwirkung des Längsfeldes wäre auch hier wieder zwanglos durch die niedrige Lage des Curie-Punktes zu begründen. Dem steht allerdings auch in diesem Falle die weit stärkere

Wirkung des Querfeldes gegenüber. Die Faserung bedingt dabei eine etwas höhere Lage der Kurve als bei der quasiisotropen Probe. Die Beeinflussung der Anfangspermeabilität und Koerzitivkraft durch Faserung hält sich in der gleichen Größe wie bei den Legierungen mit 40 und 50% Ni.

Zwischen den bisher besprochenen Grenzlegierungen liegen die Legierungsproben mit der oben erwähnten Mischtextur. Bei [111] als Vorzugsrichtung, also für die Legierungen mit 75 und 80% Ni (Fig. 6 und 7) ist, wie bei der Legierung mit 90% erörtert wurde, für [100] als Faserrichtung

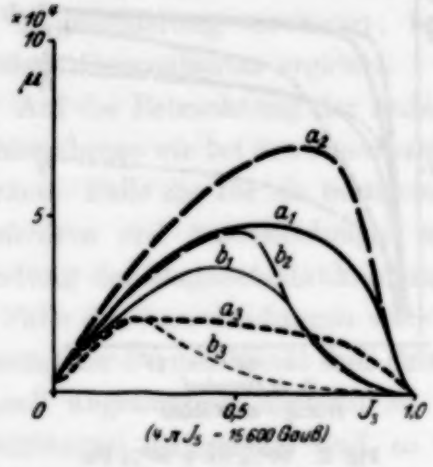


Fig. 4. 50% Ni + 50% Fe.

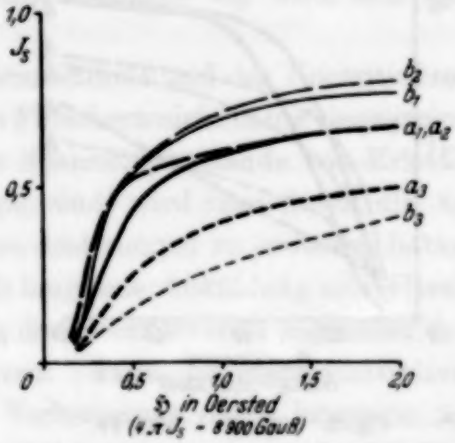


Fig. 5. 90% Ni + 10% Fe.

eine Herabsetzung der Magnetisierbarkeit durch Vermehrung der Drehprozesse, für [112] als Faserrichtung eine Erhöhung zu erwarten, da [112] mit [111] nur einen Winkel von 20° einschließt. Das Verhalten der Probe mit Fasertextur im Vergleich zum quasiisotropen Material ist somit von dem Vorherrschen der einen oder der anderen Faserrichtung abhängig; gegebenenfalls könnten sich die beiden Faserrichtungen in ihrer Wirkung kompensieren. Für den Zustand nach langsamer Abkühlung ohne Magnetfeld erweist sich der Einfluß der Faserstruktur zunächst einmal als gering; eine etwas stärkere Teilnahme von Drehprozessen durch Vorherrschen der [100]-Faserung kann man gegebenenfalls für die 80%ige Legierung angeben. Das Längsfeld richtet in beiden Fällen die Kurve sehr steil auf. Hierbei tritt in weit ausgeprägterem Maße als bei den einfach abgekühlten Proben der Einfluß der Faserung in Erscheinung. Im Sinne eines Vorherrschens der [100]-Faserung, also Vermehrung der Drehprozesse, biegen die Kurven bereits bei weit geringerer Induktion als bei den quasiisotropen Proben von dem Steilanstieg ab. Der Steilanstieg, also Magnetisierung durch Umklappprozesse, führt bei den quasiisotropen Proben bis über 80% der Sättigung. Diese weitgehende Ausschaltung der Drehprozesse scheint

entsprechend den früheren Ausführungen nur dadurch möglich, daß infolge geringer Ausprägung der energetischen Vorzugslage der Magnetostriktion die Hauptrolle für das Festlegen des Magnetisierungsvektors zukommt. Der durch das Längsfeld erzielte Anstieg der Kurve entspricht im unteren Teil, wie auch der Vergleich der Maximalpermeabilitäten zeigt, ungefähr demjenigen, wie er durch schnelle Abkühlung der Proben, die sogenannte Permalloybehandlung, erzielt wird. Der Steilanstieg bei dieser Behandlung endet aber in Übereinstimmung mit der Theorie bei weit niederen Induk-

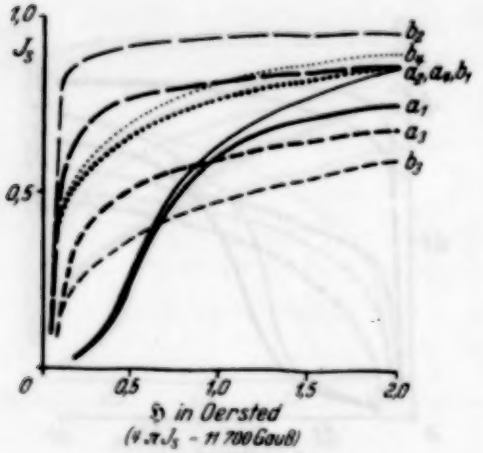


Fig. 6. 75% Ni + 25% Fe.

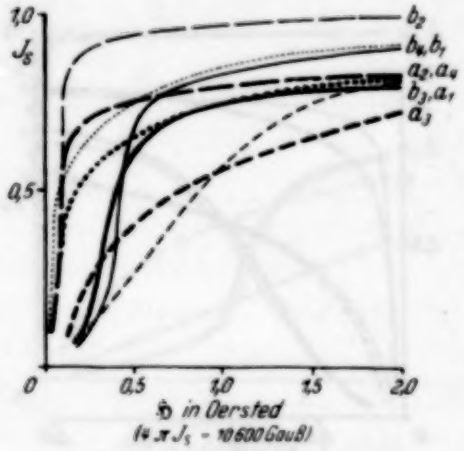


Fig. 7. 80% Ni + 20% Fe.

tionen. Nach Abkühlung im Querfeld ist die Magnetisierbarkeit bei höheren Feldstärken unter die der langsam ohne Magnetfeld gekühlten Proben gesunken; bei niederen Feldstärken bleibt dagegen eine Aufrichtung der Kurven bestehen, der technisch als Perminvarcharakter bezeichnete geradlinige Anstieg bei niederen Feldstärken ist verschwunden. — Die Änderung der Anfangspermeabilität durch die verschiedenen Arten der Abkühlung hält sich bei der 80%igen Legierung in der gleichen Größe wie bei den bisher besprochenen Legierungen; bei der 75%igen Legierung wird starke Erhöhung durch das Längsfeld ungefähr auf die Werte der schnell abgekühlten Proben erzielt. Als neu ist schließlich bei diesen Legierungen eine erhebliche Beeinflussung der Koerzitivkraft, für die in den amerikanischen Veröffentlichungen keine näheren Angaben gemacht wurden, zu vermerken (Tabelle 1). Sie wird durch das Längsfeld auf die Hälfte bis ein Drittel des Wertes bei den langsam abgekühlten Proben herabgesetzt. Sie erhält damit ungefähr die gleiche Herabminderung wie sie durch schnelle Abkühlung bereits bekannt war. Bemerkenswerterweise bleibt diese Herabsetzung im Zusammenhang mit dem bereits erwähnten Verlust des Perminvarcharakters auch bei den im Querfeld gekühlten Proben fast völlig bestehen. Eine Begründung für

dieses Verhalten der Anfangspermeabilität und insbesondere der Koerzitivkraft scheint, wenn man den vor der Magnetisierung im Werkstoff vorliegenden Spannungszustand als maßgeblich und das langsam abgekühlte Material durch plastische Auswirkung der Magnetostriktion als weitgehend entspannt ansieht, nur schwer möglich. Anderenfalls könnte man die Koerzitivkraftänderungen vielleicht in Zusammenhang mit der Verteilungsänderung der Spannungen bringen.

Bei den Legierungen mit 60, 65 und 70% Ni sollte (Fig. 8 bis 10), da [100] als magnetische Vorzugsrichtung angegeben wird und der Winkel

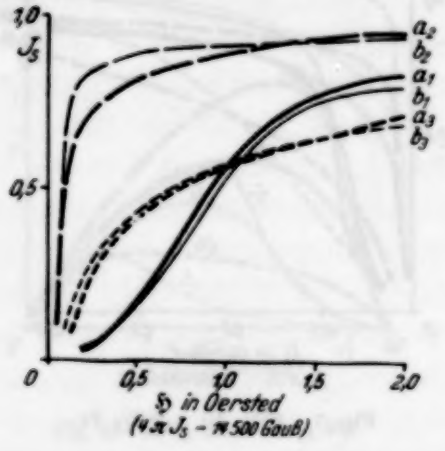


Fig. 8. 60% Ni + 40% Fe.

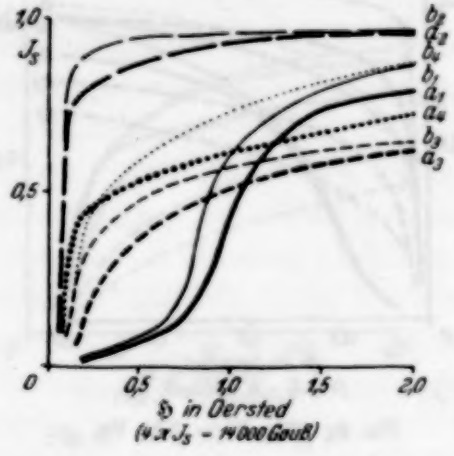


Fig. 9. 65% Ni + 35% Fe.

zwischen [100] und [112] 35° beträgt, auch bei stärkerem Vorherrschen der [112]-Faserung, die gefaserte Probe bessere Magnetisierbarkeit im Sinne der Ausschaltung von Drehprozessen aufweisen als die Proben mit ungeordneter Kristallitenlage. Die Messungen entsprechen nicht diesen Erwartungen. In den meisten Fällen verlaufen die Kurven für beide Proben völlig gleich; in einzelnen Fällen wird etwas schlechteres Verhalten der gefaserten Probe beobachtet. Da diese Unterschiede aber durchweg gering sind, kann man sie vielleicht als im Bereich der nun einmal durch geringe lokale Werkstoffunterschiede bedingten Abweichungen ansehen. Das gleiche Verhalten wäre sodann durch weitgehende energetische Isotropie dieser Legierungen zu erklären, was in dem Übergangsgebiet des Wechsels der Vorzugsrichtung von [100] zu [111] nicht unwahrscheinlich ist. Die Lage der Magnetisierung der Einzelbezirke wäre dann praktisch nur durch die Magnetostriktion bestimmt. In Übereinstimmung hiermit steht der durch Längsfeldabkühlung erreichte Steilanstieg, also des Kurventeiles der 180°-Umklappungen bis zu 80 bis 90% der Sättigung. Die Maximalpermeabilitäten erreichen so bis zu 20fach höhere Werte als bei den ohne

Magnetfeld gekühlten Legierungen und übersteigen damit bei weitem die durch Permalloybehandlung erhaltenen Güteziffern. Die Querfeldabkühlung drückt auch hier wieder die Magnetisierungskurve im oberen Bereich unter die der langsam ohne Magnetfeld gekühlten Probe, im unteren Bereich richtet sie sie hier dagegen unter Beseitigung des Perminvareffektes erheblich auf. Für Anfangspermeabilität und Koerzitivkraft gilt, zumindest qualitativ, das gleiche, was für die Legierung 75/25 gesagt wurde.

Als Extremfall der Einwirkung des Magnetfeldes sei schließlich noch in Fig. 11 die in der Technik unter dem Namen Perminvar bekannte Le-

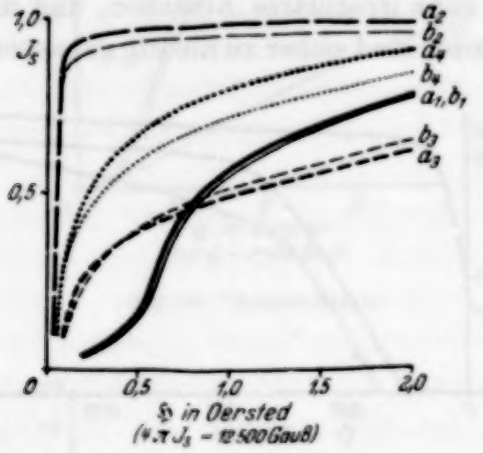


Fig. 10. 70% Ni + 30% Fe.

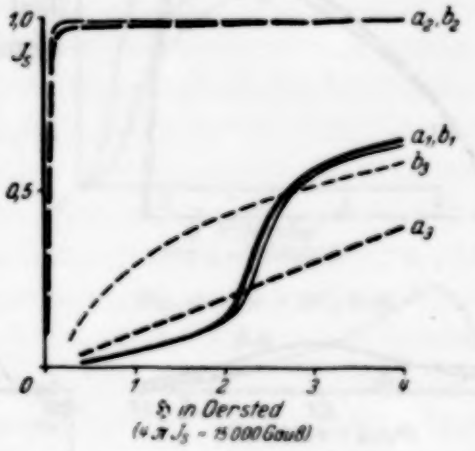


Fig. 11. Perminvar
45% Ni, 30% Fe, 25% Co.

gierung mit 45% Ni, 30% Co und 25% Fe angeführt. Nach Längsfeldabkühlung führt der Steilanstieg der Magnetisierungskurve zu 95 bis 99% der Sättigung, Drehprozesse sind hier also völlig beseitigt. Die Maximalpermeabilität ist auf den 50- bis 60fachen Wert des ohne Magnetfeld gekühlten Werkstoffes angestiegen. Während bei der Abkühlung ohne, sowie mit Längsfeld ein Einfluß der nicht näher erörterten Fasertextur nicht beobachtet wird, wurde bei Querfeldabkühlung durch Zusammenwirken von Verformung und Magnetfeld ein speziell für die Technik sehr wertvolles Verhalten erzielt. Der Kurvenverlauf kommt mit seiner großen Konstanz der Permeabilität, wie sie gesondert aus Fig. 12 im Vergleich zu den übrigen Behandlungszuständen zu ersehen ist, und seiner geringen Remanenz von nur 6,5% der Sättigung dem der an anderer Stelle beschriebenen Isoperme[1]) nahe.

Zum Abschluß der Erörterungen über die Versuchsergebnisse an den Eisen-Nickel-Legierungen sei noch eine kurze Bemerkung zu den in Tabelle 1

[1]) O. Dahl u. J. Pfaffenberger, Metallwirtsch. **14**, 25, 1935. Dort Angaben über Gesamtliteratur.

aufgeführten Werten der Remanenz und überhaupt des Kurvenverlaufs gemacht. Im weitaus stärkeren Maße noch, als es schon sowieso bei weichen Materialien der Fall ist, ist der jeweilige Magnetisierungszustand im mittleren Teile der Magnetisierungsschleife für die im Magnetfeld abgekühlten Legierungen ein sehr labiler. Geringe Feldänderungen bzw. die Umklappung eines benachbarten Magnetisierungsbezirkes genügen, um ein Mitreißen zu bewirken. Die Hystereseschleifen (Fig. 13 für eine Längsfeldabkühlung) erhalten dadurch zum Teil ein ganz irreguläres Aussehen, und die Remanenzen sind sicher zu niedrig gemessen.

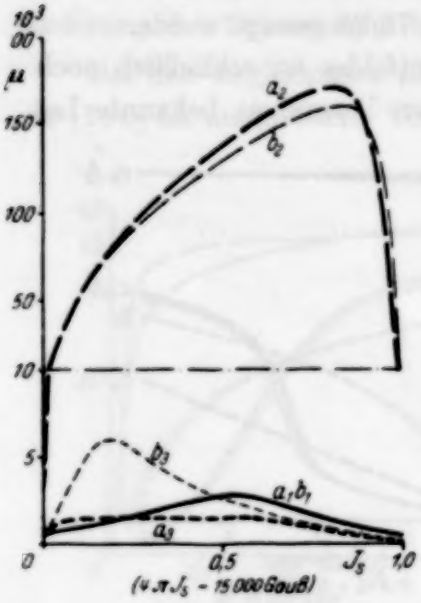


Fig. 12. Perminvar
45% Ni, 30% Fe, 25% Co.

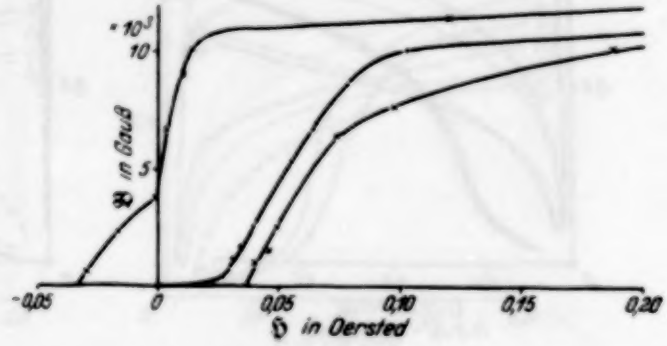


Fig. 13. Hysteresisschleife von
65% Ni + 35% Fe.

3. Eisenreiche Legierungen. Bozorth, Dillinger und Kelsall haben bereits in ihren Mitteilungen angegeben, daß die von ihnen entdeckte Einwirkung der Magnetfeldabkühlung in ihrem starken Ausmaße nur bei den Eisen-Nickel-Legierungen mit 60 bis 85% Ni besteht. Das Versagen bzw. die geringe Einwirkung bei anderen Legierungen dieser Reihe führen sie auf die niedrige Lage des Curie-Punktes, bei Eisen mit seiner günstigen Höhe des Curie-Punktes auf das komplizierte Verhalten der Magnetostriktion (Villari-Punkt) zurück. Man hätte demnach bei den hier ergänzend untersuchten eisenreichen Legierungen[1]), von denen die Legierung mit 6% Si sowie mit 8% Ni einen einsinnigen Verlauf der Magnetostriktion, die Legierung mit 10% Co gleichsinnige Magnetostriktion in allen Richtungen[1]) und hohen Curie-Punkt von 800° aufweisen, eine Verstärkung des Effektes ähnlich wie bei den Eisen-Nickel-Legierungen erwarten können. Dies ist nicht der Fall (Fig. 14 bis 17). Bei allen Werkstoffen ist der Einfluß

[1]) Fe—Si: A. Schulze, ZS. f. Phys. **50**, 448, 1928. Fe—Ni: F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1929. Fe—Co: K. Honda u. K. Kido, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **9**, 221, 1920.

gering, nur beim Armco-Eisen wurde durch das Querfeld im Gegensatz zu den Angaben der genannten Forscher eine bemerkenswerte Änderung des Kurvenverlaufes erhalten. Dieser letzte Fall sei allerdings mit allen Bedenken einer Einzelbeobachtung mitgeteilt. Er weist vielleicht darauf

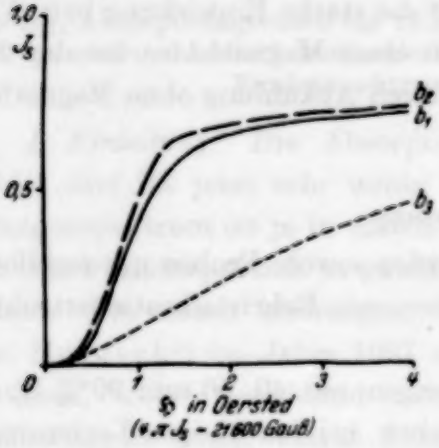


Fig. 14. Armco-Eisen.

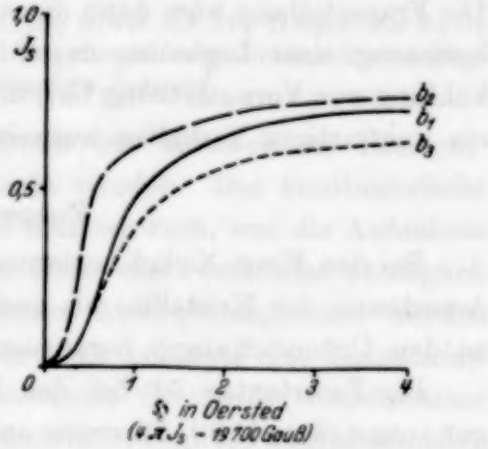


Fig. 15. Fe + 3% Si.

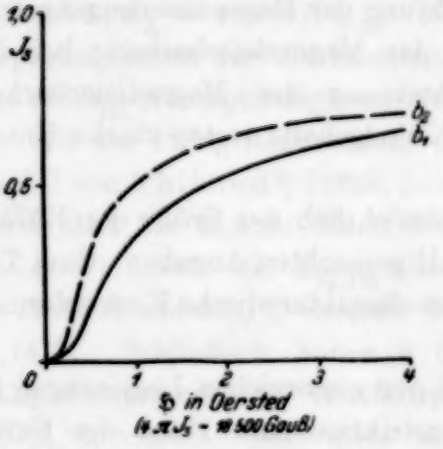


Fig. 16. Fe + 6% Si.

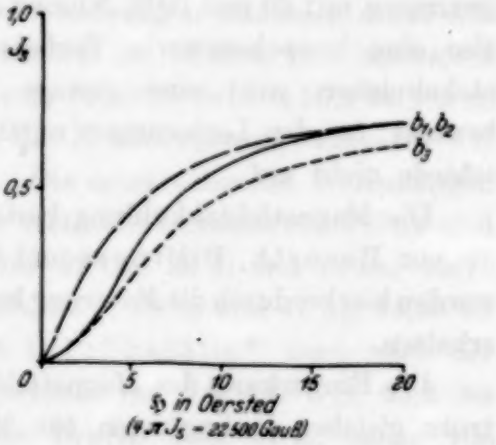


Fig. 17. Fe + 10% Co.

hin, daß durch besondere Verhältnisse z. B. eine bestimmte Faserung — wegen Grobkörnigkeit konnte die Bestimmung nicht erfolgen — noch besondere Mannigfaltigkeit der Kurven und stärkere Einwirkung des Magnetfeldes zu erhalten ist. Im übrigen müßte man annehmen, daß die von Bozorth angegebenen Faktoren nicht ausreichen, vielleicht kann aber auch hier das gegenseitige Verhältnis von Magnetostriktion und Kristallenergie zur Erklärung herangezogen werden.

Schließlich bleibt noch zu erwägen, ob die Gesamterklärung nicht von völlig anderen Gesichtspunkten auszugehen hätte, und zwar von dem anor-

malen Kurvenverlauf, dem Perminvarcharakter, der Eisen-Nickel- und Eisen-Nickel-Kobalt-Legierungen des stark auf die Magnetfeldabkühlung ansprechenden Konzentrationsgebietes. Die Erklärung hierfür ist bekanntlich in einer Überstrukturbildung dieser Legierungen, die durch Leitfähigkeitsmessungen wahrscheinlich gemacht werden konnte, gesucht worden[1]). Die Fragestellung wäre dann die, ob nicht die starke Einwirkung bzw. Verbesserung einer Legierung durch Anlegen eines Magnetfeldes bei der Abkühlung zur Voraussetzung hat, daß sie durch Abkühlung ohne Magnetfeld ein ungünstiges Verhalten aufweist.

Zusammenfassung.

Bei den Eisen-Nickel-Legierungen werden sowohl Proben mit regelloser Anordnung der Kristallite als auch Proben mit Rekristallisationsstruktur zu den Untersuchungen herangezogen.

Die Fasertextur ist bei den Legierungen mit 40, 50 und 90% Ni als gut ausgeprägte [100]-Faserung anzusprechen, bei den übrigen Legierungen tritt neben dieser Faserung noch eine zweite Lagenanordnung auf. Entsprechend der magnetischen Anisotropie bringt die Faserung bei den Legierungen mit 40 und 50% Ni eine Aufrichtung der Magnetisierungskurven, also eine bemerkenswerte Verbesserung der Magnetisierbarkeit; bei der nickelreichen wird eine geringe Herabsetzung der Magnetisierbarkeit bewirkt; bei den Legierungen mittleren Nickelgehalts treten starke Unterschiede nicht auf.

Die Magnetfeldabkühlung bestätigt hinsichtlich der Größe der Effekte die von Bozorth, Dillinger und Kelsall gemachten Angaben. Zum Teil werden hierbei durch die Faserung besonders charakteristische Kurvenformen erhalten.

Die Einwirkung des Magnetfeldes bei den eisenreichen Legierungen ist trotz gleicher Bedingungen für Magnetostriktion und Höhe des Curie-Punktes wie bei den Eisen-Nickel-Legierungen durchweg gering.

Die Ergebnisse werden an Hand der von Bozorth gegebenen Anschauungen erörtert. Durch zusätzliche Berücksichtigung der Ausprägung der energetischen Anisotropie erscheint eine weitgehende Deutung der erzielten Kurven möglich.

Für Rat und Tat danken wir Herrn Dr. J. Pfaffenberger.

[1]) O. Dahl, ZS. f. Metallkde. **24**, 107, 1932; O. Dahl u. J. Pfaffenberger, ebenda **25**, 241, 1933; A. Kussmann, B. Scharnow u. W. Steinhaus, Heraeus-Vakuumschmelze 1923—1933, S. 310.

Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet.

Von **V. Hugo Sanner** in Uppsala.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1935.)

Die L_{III}-Absorptionsgrenzen für 13 Al und 12 Mg sowie die M_V-Grenze für 34 Se sind gemessen. Anstatt kontinuierlicher Röntgenstrahlung ist das kurzwellige Funkenspektrum des Kupfers benutzt.

1. Einleitung. Die Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet sind bis jetzt sehr wenig untersucht worden. Das kontinuierliche Röntgenspektrum ist ja in diesem Gebiet sehr schwach, was die Aufnahme der Absorptionsspektren in gewöhnlicher Weise erschwert oder unmöglich macht. Die ersten Messungen von weichen Absorptionsgrenzen wurden von Holweck[1]) im Jahre 1927 ausgeführt. Er benutzte eine Ionisationsmethode, wobei annähernd monochromatische Strahlung verschiedener Wellenlängen durch starke Filterung der einfallenden, kontinuierlichen Strahlung erhalten wurde. Die Wellenlänge der gefilterten relativ monochromatischen Strahlung ist dann von Einsteins photoelektrischem Gesetz bestimmt: $\lambda_{\text{Å}}^{\circ} = 12345/V_{\text{Volt}}$. Holwecks Messungen umfassen die K-Absorptionsgrenzen für die Elemente 9 F bis 5 B im Gebiete 18,0 bis 64,3 Å und die L_{III}-Absorptionsgrenzen für 18 Ar bis 13 Al im Gebiete 50,1 bis 181 Å.

Mit der Plangittermethode wurden die K-Absorptionsgrenzen für 8 O bis 6 C von Thibaud[2]) (1928) gemessen. Die entsprechenden Wellenlängen waren 23,5 bis 43,5 Å. Nach derselben Methode registrierten Prins und Takens[3]) (1933) die $L_{II,III}$-Grenzen für 29 Cu, 22 Ti und 20 Ca, 13,15 bis 35,63 Å und $M_{IV,V}$-Grenzen für 56 Ba, 53 J, 50 Sn und 47 Ag, 15,56 bis 31,14 Å. Schließlich haben F. C. und L. P. Chalklin[4]) auch nach der Plangittermethode die K-Absorptionsgrenzen für 8 O bis 6 C, 23,2 bis 43,0 Å, gemessen. Alle diese Messungen liegen unter 50 Å, einige von Holwecks ausgenommen.

2. Methodisches. Die größte Schwierigkeit bei Absorptionsmessungen über 50 Å ist, wie oben gesagt wurde, daß das kontinuierliche Röntgenspektrum in diesem Gebiet außerordentlich schwach ist. Bei den vorliegenden Messungen ist daher das kurzwellige, linienreiche Funkenspektrum des Kupfers verwandt. Die Genauigkeit der Grenzbestimmungen kann in dieser Weise zwar nicht so hoch werden als ob man ein kontinuierliches

---

[1]) F. Holweck, De la Lumière aux Rayons X. — [2]) J. Thibaud, C. R. **186**, 897, 1928. — [3]) J. A. Prins u. A. J. Takens, ZS. f. Phys. **84**, 65, 1933. — [4]) F. C. u. L. P. Chalklin, Phil. Mag. **17**, 544, 1934.

Spektrum verwendet, aber da die Linien so dicht wie im Kupferspektrum liegen, und da hier von so großen Wellenlängen (etwa 200 Å) die Rede ist, so wird die relative Genauigkeit doch ziemlich befriedigend.

Der hier verwendete Spektrograph ist von demselben Typus wie der von Ekefors[1]) beschriebene. Das Glasgitter ist im hiesigen Institut mit 288 Ritzen je mm geritzt und hat einen Radius von 1 m. Als Lichtquelle für das ultraviolette Linienspektrum diente ein Hochvakuumfunke zwischen Cu-Elektroden. Diese waren mittels kurzer Leitungen an eine Kondensatorenbatterie von 0,4 μF angeschlossen. Die Kondensatoren wurden mit gleichgerichteter Hochspannung bis etwa 60 kV aufgeladen. Zur Registrierung der Spektren wurden gelatinearme Platten benutzt, die nach den Vorschriften von Schumann hergestellt waren. Die absorbierenden Folien sind zwischen Spalt und Gitter, doch sehr nahe an dem Spalt, in den Strahlengang eingeschoben worden. Die Kassette des Spektrographen ist mit einer Blendungsanordnung versehen, so daß man auf derselben Platte das Absorptionsspektrum und ein Vergleichungsspektrum aufnehmen kann.

3. Die L_{III}-Absorptionsgrenze des Aluminiums. Bei der Aufnahme von Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet muß man sehr dünne Schichten verwenden, um überhaupt Strahlung durch die Schicht hindurch zu erhalten. So dünne Schichten muß man außerdem auf einer Unterlage haben, da man sie isoliert nicht in genügenden großen Stücken zusammenhalten kann. Die am nächsten denkbare Unterlage wäre wohl eine Zelluloidschicht, in gewöhnlicher Weise mit einem Tropfen von Zaponlack auf Wasser hergestellt. Diese vertragen aber sehr schlecht Hitze, weshalb es schwer ist, Stoffe auf ihnen zu vergasen. Was Aluminium betrifft, so braucht man keine solche Sorgen haben, da es im Handel Folien von nur 0,5 μ Dicke gibt. Diese Dicke zeigte sich auch, wie erwartet, für die betreffende Absorptionsmessung sehr geeignet. Außerdem stellte es sich heraus, daß eine solche Folie einen sehr großen Teil der Strahlung oberhalb der L_{III}-Grenze

Tabelle 1.

Standard der Cu-Linien	Al : s L_{III}-Grenze bei metallischem Al	ν/R	Volt
168,11 Å	170,57 Å		
170,22	170,51		
170,65	170,58		
171,07	170,56		
172,04	160,60		
Mittel:	170,56 Å	5,343	72,4

[1]) E. Ekefors, ZS. f. Phys. **71**, 53, 1931.

durchläßt. Es kann also mit Vorteil als Unterlage für Stoffe verwendet werden, deren Grenze oberhalb der L_{III}-Grenze des Aluminiums liegt.

Fig. 1 zeigt eine Aufnahme der L_{III}-Grenze des Aluminiums mit Kupferfunken und 0,5 μ Al-Folie sowie eine photometrische Registrierung derselben. Die Expositionsdauer war mit Folie 30 Minuten und ohne Folie 10 Minuten.

Wie ersichtlich, ist die Grenze sehr wohldefiniert. Sie wurde relativ zu Kupferlinien, deren Wellenlängen von Kruger und Cooper[1]) ausgemessen sind, gemessen.

Fig. 1a. L_{III}-Absorptionsgrenze des Al. Vergrößerung 4 mal.

Fig. 1b. L_{III}-Absorptionsgrenze des Al. Vergrößerung 20 mal.

[1]) P. G. Kruger u. F. S. Cooper, Phys. Rev. **44**, 826, 1933.

Anstatt metallisches Aluminium zu verwenden, habe ich auch Aluminiumoxyd als absorbierende Schicht versucht. Fil. lic. J. Tandberg

Fig. 2. L_{III}-Absorptionsgrenze des Al in Al_2O_3. Vergrößerung 4 mal.

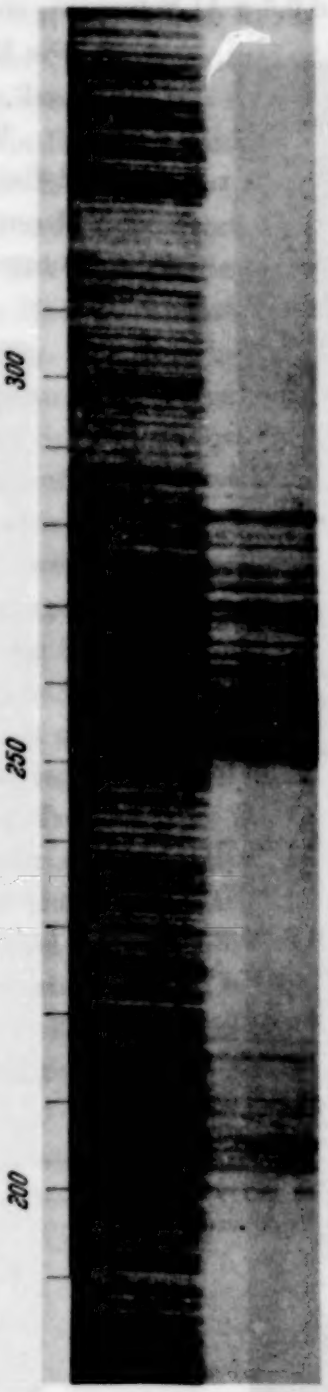


Fig. 3. L_{II}-Absorptionsgrenze des Mg. Vergrößerung 4 mal.

im Forschungslaboratorium der Firma „Elektrolux" in Stockholm stellte von ihm spezialoxydiertes Aluminium zur Verfügung. Das unoxydierte

Aluminium wurde mit Salzsäure weggelöst, wonach die umherschwimmende Oxydschicht von einem Stück Hutflor aufgenommen wurde. Diese Schicht gab auch die L_{III}-Grenze des Aluminiums, die doch viel diffuser als mit metallischem Aluminium war. Eine Aufnahme und Messung geht aus Fig. 2 und Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2.

Standard der Cu-Linien	Al : ε L_{III}-Grenze bei Al_2O_3	ν/R	Volt
158,70 Å	161,98 Å		
160,76	162,04		
164,68	161,96		
166,31	161,84		
168,11	161,89		
Mittel:	161,96 Å	5,650	76,2

Durch die chemische Bindung mit Sauerstoff wird also die L_{III}-Grenze des Aluminiums um 8,62 Å gegen kürzere Wellenlänge, d. h. um 3,8 Volt, verschoben.

4. Die L_{III}-Absorptionsgrenze des Magnesiums. Nachdem die vorhergehende Untersuchung gezeigt hatte, daß ein großer Prozentsatz der Strahlung durch eine 0,5 μ-Aluminiumfolie bei 250 Å hindurchgeht, wo man ungefähr die gesuchte Absorptionsgrenze des Magnesiums erwarten kann, ist das Prinzip der Herstellung einer geeigneten Magnesiumschicht klar, nämlich das Magnesium auf einer Aluminiumfolie zu vergasen. Hierbei wurde das Verfahren von Dauvillier[1]) befolgt, der einen Magnesiumdraht durch Erhitzung eines elektrischen Stromes im Vakuum vergaste. Die Dicke der besten Schicht wurde durch Wägung auf etwa 0,3 μ geschätzt. Fig. 3 gibt eine Aufnahme wieder. Die Expositionszeit war mit der Schicht im Strahlenweg 3 Stunden und ohne Schicht 8 Minuten.

Tabelle 3.

Standard der Cu-Linien	Mg : ε L_{III}-Grenze	ν/R	Volt
245,65 Å	250,22 Å		
248,43	250,23		
250,40	250,26		
252,78	250,23		
254,77	250,31		
Mittel:	250,25 Å	3,641	49,3

[1]) A. Dauvillier, Journ. de phys. (6) **8**, 1, 1927.

Auch bei Magnesium habe ich versucht, das Oxyd als absorbierende Schicht zu verwenden. Ich habe jedoch kein Resultat damit bekommen.

Die Fehler in den Messungen der oben erwähnten L_{III}-Grenzen dürften höchstens $\pm$ 0,1Å, d. h. $^1/_2{}^0/_{00}$, sein. Eine gewisse Unsicherheit liegt darin, daß die hier verwandte Dispersion um so viel kleiner ist als die von Kruger und Cooper verwandte, daß es schwer ist, die Kupferlinien zu identifizieren.

5. Die M_V-Grenze des Selens. Bei Absorptionsmessungen ist es ja von großer Bedeutung, daß die Strahlung so intensiv wie möglich ist. Um größere Intensität zu erhalten, habe ich nach dem Vorgang von Söderman[1]) die Platte nicht auf den Rowlandkreis, sondern im rechten Winkel gegen die Strahlung gestellt. Hierdurch erhält man einen wesentlichen Zuwachs der Intensität. Der Nachteil bei dieser Methode ist natürlich, daß die Linien nur an einer einzigen Stelle scharf werden, dort nämlich, wo die Platte den Kreis kreuzt. Bei Absorptionsmessungen macht sich dieser Nachteil nicht so stark geltend, da man ja an der Stelle, wo man die Absorptionsgrenze erwartet, scharf einstellen kann. Die Selenschicht wurde durch Erhitzung von Selen in einem dickwandigen Jenaer Glasrohr unter Vorvakuum hergestellt. Das vergaste Selen wurde auf einer 0,5 μ-Aluminiumfolie in dem oberen Teil des Glasgefäßes aufgenommen. Die Dicke der Schicht dürfte etwa 1 μ sein.

Fig. 4 gibt eine Aufnahme und eine photometrische Registrierung der Grenze wieder. Die Expositionsdauer betrug mit der Selenschicht im Strahlenweg 40 Minuten und ohne diese 1 Minute. Man bemerke die kurzen Exponierungszeiten bei dieser Methode.

Ein Nachteil dieser Methode ist, daß die Dispersion so gering wird (mit dem hier verwandten Gitter etwa 30 Å/mm). Deshalb ist es nicht möglich, die Kupferlinien mit den von Kruger und Cooper gemessenen zu identifizieren. Die Messung wurde darum so ausgeführt, daß auf derselben Platte ein Aluminium- und ein Kupferspektrum aufgenommen wurde. Einige hervorragende Kupferlinien, die wahrscheinlich Gruppen von Linien waren, wurden danach relativ zu Aluminium- und Sauerstofflinien gemessen. Die Grenze wurde dann relativ zu diesen Kupferlinien festgelegt. Hierbei zeigte es sich als vorteilhaft, nicht direkt auf der Platte, sondern auf der photometrischen Registrierung zu messen.

---

[1]) M. Söderman, Diss. Uppsala, 1934.

Wie man sowohl auf der Platte als auch auf der Photometerkurve (Fig. 4) sieht, zeigt diese Grenze eine ausgeprägte Feinstruktur an. Die

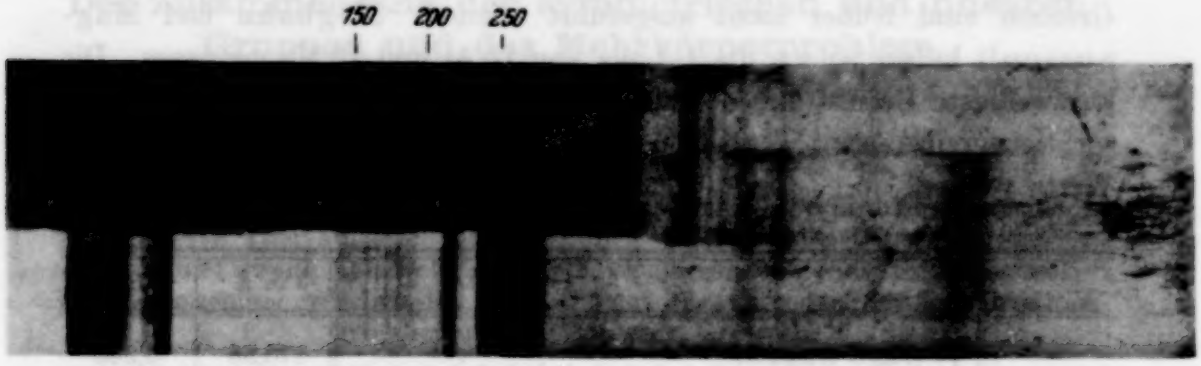


Fig. 4a. M_V-Absorptionsgrenze des Se. Vergrößerung 4 mal.

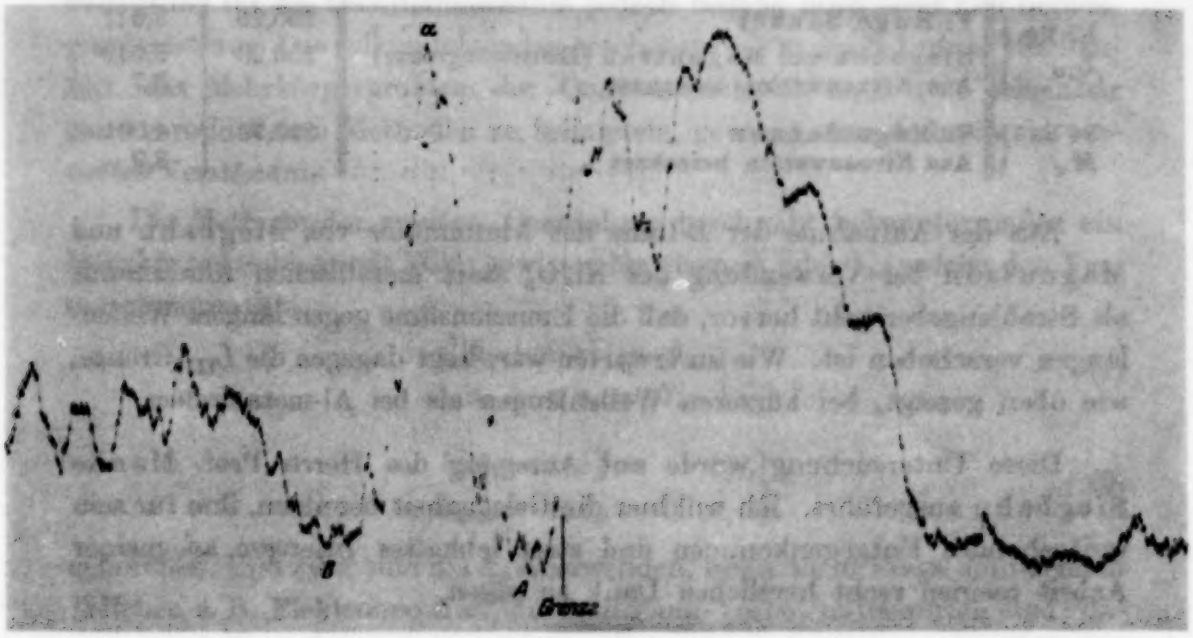


Fig. 4b. M_V-Absorptionsgrenze des Se. Vergrößerung 20 mal.

beiden ersten Minima A und B sowie das erste Maximum α sind gemessen. Das zweite Maximum β ist sehr unzuverlässig, weil die Aluminiumgrenze hier einsetzt.

Tabelle 4.

Se : s M_V-Grenze	ν/R	Volt
227,76 Å	4,001	54,2

Tabelle 5.
Abstände der Feinstruktur von der Hauptkante in Volt.

A	α	B
1,9	5,3	9,8

6. Zusammenfassung. Die L_{III}-Grenze des Aluminiums ist, wie oben erwähnt wurde, von Holweck gemessen. Andere Bestimmungen dieser Grenzen sind früher nicht ausgeführt worden. Siegbahn und Magnusson[1]) haben jedoch die L-Linie von 13 Al und 12 Mg gemessen. Die kurzwelligste Grenze dieser Linie muß praktisch dieselbe wie die L_{III}-Absorptionsgrenze sein. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über verschiedene Werte wieder.

Tabelle 6.

		λ in Å	ν/R
13 Al L_{III}	V. Hugo Sanner	170,56	5,343
	Holweck	181	5,0
	Siegbahn und Magnusson (Emissionsgrenze)	170,47	5,346
	Aus Niveauwerten berechnet		5,3
12 Mg L_{III}	V. Hugo Sanner	250,25	3,641
	Siegbahn und Magnusson (Emissionsgrenze)	250,20	3,642
	Aus Niveauwerten berechnet		3,7
34 Se M_V	V. Hugo Sanner	227,76	4,001
	Aus Niveauwerten berechnet		3,9

Aus der Aufnahme der L-Linie des Aluminiums von Siegbahn und Magnusson bei Verwendung des Al_2O_3 statt metallischen Aluminiums als Strahlengeber geht hervor, daß die Emissionslinie gegen längere Wellenlängen verschoben ist. Wie zu erwarten war, liegt dagegen die L_{III}-Grenze, wie oben gezeigt, bei kürzeren Wellenlängen als bei Al-metallischen.

Diese Untersuchung wurde auf Anregung des Herrn Prof. Manne Siegbahn ausgeführt. Ich will hier die Gelegenheit benutzen, ihm für sein weitgehendes Entgegenkommen und stets lebhaftes Interesse an meiner Arbeit meinen recht herzlichen Dank zu sagen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1935.

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **87**, 291, 1934.

Der Zusammenhang der symmetrischen und linearen Gruppen und das Mehrkörperproblem.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 7. März 1935.)

Die Möglichkeit, dem quantenmechanischen Mehrkörperproblem gerecht zu werden durch zwei äußerlich ganz verschiedene Methoden (Koordinatenraummethode und zweite Quantelung), hängt zusammen mit einer mathematischen Wechselbeziehung zwischen den Darstellungen der symmetrischen Permutationsgruppen und der linearen Gruppen.

1. Zwischen den Darstellungen der symmetrischen und der linearen Gruppen besteht ein wohlbekannter mathematischer Zusammenhang, dessen Bedeutung für die Quantenmechanik jedoch bislang noch nicht klar herausgearbeitet war. Das soll im folgenden geschehen[1]): Für die bekannte Möglichkeit, das Mehrkörperproblem der Quantenmechanik nach zwei scheinbar ganz verschiedenen Methoden zu behandeln, gewinnt man dadurch ein vertieftes Verständnis.

Die Methode der zweiten Quantelung beschreibt bekanntermaßen ein Mehrkörperproblem mit Hilfe gewisser Matrizen a_k oder b_k, welche den Vertauschungsregeln

$$\left.\begin{aligned} a_k^\dagger a_l + a_l a_k^\dagger &= \delta_{kl}, \\ a_k a_l + a_l a_k &= 0; \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} b_k^\dagger b_l - b_l b_k^\dagger &= -\delta_{kl}, \\ b_k b_l - b_l b_k &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

gehorchen. Und zwar sind die a_k anzuwenden, wenn die in Frage kommenden Teilchen z. B. Elektronen sind, die dem Pauli-Verbot unterworfen sind; dagegen sind die b_k anzuwenden, wenn es sich z. B. um α-Teilchen handelt, für welche die Bose-Statistik gilt.

Wir bilden nun aus den a_k bzw. b_k die folgenden Größen:

$$A_{kl} = a_k^\dagger a_l; \quad B_{kl} = b_k^\dagger b_l, \tag{3}$$

und studieren die für sie geltenden Gesetze.

Zunächst ist offenbar

$$A_{kl}^\dagger = A_{lk}; \quad B_{kl}^\dagger = B_{lk}. \tag{I}$$

---

[1]) Im Anschluß an eine frühere Untersuchung des Verfassers: ZS. f. Phys. **75**, 648, 1932.

Man findet ferner, daß die A_{kl}, B_{kl} folgender *Vertauschungsregel* genügen, in der die Bezeichnung $[\alpha, \beta] = \alpha\beta - \beta\alpha$ gebraucht ist:

$$\left.\begin{aligned}[A_{kl}, A_{jm}] &= \delta_{jl} A_{km} - \delta_{km} A_{jl};\\ [B_{kl}, B_{jm}] &= \delta_{jl} B_{km} - \delta_{km} B_{jl}.\end{aligned}\right\} \tag{II}$$

Gemäß dieser Vertauschungsregel haben die A_{kl} bzw. B_{kl} die Eigenschaft, *vertauschbar* mit der *Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen* N zu sein, welche durch

$$N = \sum_k A_{kk} \quad \text{bzw.} \quad N = \sum_k B_{kk} \tag{4}$$

gegeben ist: Man darf deshalb, wenn man der Rechnung *nur* die A_{kl} bzw. B_{kl} zugrunde legt, *ohne* auf die a_k, b_k zurückzugreifen, statt der *Matrix* N sogleich einen bestimmten *Zahlwert* („c-Zahl") $n = 0, 1, 2, \ldots$ annehmen. Genauer gesagt: Wir können das System aller Matrizen A_{kl} (bzw. aller B_{kl}) *ausreduzieren* und erhalten je einen *irreduziblen Bestandteil* — den wir dann durch $A^{(n)}_{kl}$ bzw. durch $B^{(n)}_{kl}$ bezeichnen wollen — für jeden *Eigenwert* n von N:

$$\sum_k A^{(n)}_{kk} = n; \quad \sum_k B^{(n)}_{kk} = n. \tag{III}$$

Daß diese Matrizensysteme $A^{(n)}_{kl}$ und $B^{(n)}_{kl}$ tatsächlich das quantenmechanische n-Körperproblem beherrschen, diese Tatsachen kann ganz mühelos bewiesen werden, wenn man den eingangs erwähnten mathematischen Satz als bekannt annimmt.

2. Wir können beim n-Körperproblem ein Matrizensystem, das als identisch mit dem System $A^{(n)}_{kl}$ bzw. $B^{(n)}_{kl}$ zu erweisen ist, direkt konstruieren auf folgendem Wege.

Zunächst betrachten wir das *Einkörperproblem* $n = 1$. Bei einer gewissen Matrixdarstellung der Observablen dieses Problems — im Sinne der quantenmechanischen Transformationstheorie kann man ja *verschiedene, aber äquivalente* Matrixdarstellungen der Observablen benutzen — sei

$$E_{kl} = \big(E_{kl}(r, s)\big) = (\delta_{kr}\, \delta_{ls}) \tag{5}$$

diejenige Matrix, bei welcher das Matrixelement, das in der k-ten Zeile und l-ten Spalte steht, gleich 1 ist, während alle anderen Matrixelemente verschwinden. Es ist also

$$E^{\dagger}_{kl} = E_{lk}, \tag{6}$$

und

$$E_{kl}\, E_{jm} = \delta_{jl}\, E_{km}, \tag{7}$$

so daß die *Vertauschungsregel*

$$[E_{kl}, E_{jm}] = \delta_{jl} E_{km} - \delta_{km} E_{jl} \tag{8}$$

gilt.

Die Matrix E_{kl} kann als eine gewisse Funktion der Koordinaten, Impulse und Spinvariablen des betrachteten Teilchens aufgefaßt werden, was wir kurz durch

$$E_{kl} = E_{kl}(\xi) \tag{9}$$

andeuten, indem wir also mit dem Symbol ξ die Koordinaten, Impulse und Spinvariablen unseres Teilchens zusammenfassend bezeichnen.

Wir gehen nun zum *Mehrkörperproblem* $n > 1$ über, und interessieren uns für solche in den n Teilchen symmetrische Observable, welche einfach die Gestalt einer Summe

$$F(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n) = f(\xi_1) + f(\xi_2) + \cdots + f(\xi_n) \tag{10}$$

besitzen. Alle diese Funktionen F können offenbar linear zusammengesetzt werden aus den speziellen Größen

$$C_{kl}^{(n)} = E_{kl}(\xi_1) + E_{kl}(\xi_2) + \ldots + E_{kl}(\xi_n), \tag{11}$$

die also aus F in (10) dadurch hervorgehen, daß man für die Funktion $f(\xi)$ speziell die Funktion $E_{kl}(\xi)$ gemäß (9) nimmt.

Bildet man jetzt die *Vertauschungsregeln* der $C_{kl}^{(n)}$, so erhält man offenbar unabhängig vom Werte n dasselbe Ergebnis wie bei den

$$E_{kl} = C_{kl}^{(1)}; \tag{12}$$

also

$$\left[C_{kl}^{(n)}, C_{jm}^{(n)}\right] = \delta_{jl} C_{km}^{(n)} - \delta_{km} C_{jl}^{(n)}. \tag{II'}$$

Ferner ist offensichtlich

$$C_{kl}^{(n)\dagger} = C_{lk}^{(n)} \tag{I'}$$

und

$$\sum_k C_{kk}^{(n)} = n, \tag{III'}$$

was beides nach (11) und (5) trivial ist.

Wir bekommen hier also ein System von Matrizen $C_{kl}^{(n)}$, welches mit den Matrizensystemen $A_{kl}^{(n)}$, $B_{kl}^{(n)}$ übereinstimmt hinsichtlich der Eigenschaften (I), (II), (III). Dabei ist zu betonen, daß für *jede* der mathematisch möglichen irreduziblen Lösungen des n-Körperproblems ein Matrixsystem $C_{kl}^{(n)}$ resultiert: Nicht nur die zwei Lösungen mit antisymmetrischen und mit symmetrischen Eigenfunktionen, sondern auch alle sonstigen Lösungen, welche je einer irreduziblen Darstellung der Gruppe der Permutationen von n Ele-

menten entsprechen, ergeben je ein Matrizensystem $C_{kl}^{(n)}$ mit den Eigenschaften (I'), (II'), (III').

Die Vertauschungsregeln (II') besagen aber offenbar folgendes: *Die Matrizen $C_{kl}^{(n)}$ bilden eine (infinitesimale) Darstellung der kontinuierlichen Gruppe aller linearen Transformationen in ∞ vielen Variablen*[1]).

Wir sehen also folgendes: *Jeder mathematisch möglichen Lösung des Mehrkörperproblems* (es sei jetzt n selber als variabel angenommen) entspricht eine bestimmte *infinitesimale Darstellung der linearen Gruppe* (in ∞ Dimensionen).

Setzen wir als bekannt voraus, daß die mathematisch möglichen Lösungen des Mehrkörperproblems den irreduziblen Darstellungen der symmetrischen Gruppen entsprechen, so sehen wir, daß jeder Darstellung der symmetrischen Gruppe in n Elementen eine bestimmte infinitesimale Darstellung der linearen Gruppe in ∞ Dimensionen entspricht. Sobald wir das *Umgekehrte* wissen, nämlich, daß jeder infinitesimalen Darstellung der linearen Gruppe (in ∞ Dimensionen) eine Darstellung einer symmetrischen Gruppe entspricht, *haben wir einen vollständigen Beweis* dafür, daß die in § 1 unter Benutzung der a_k, b_k konstruierten A_{kl}, B_{kl} tatsächlich *Lösungen des Mehrkörperproblems liefern müssen.*

Diese Umkehrung wird uns aber ohne weiteres geliefert durch den eingangs erwähnten mathematischen Satz über den Zusammenhang zwischen den Darstellungen der symmetrischen und der linearen Gruppen: die leicht zugängliche und ausführliche Erläuterung dieses Gegenstandes in dem bekannten Weylschen Buche läßt diesbezügliche Wiederholungen an dieser Stelle unratsam erscheinen.

3. Es bleibt nun noch die Frage, *welche* der mathematisch möglichen Lösungen des n-Körperproblems durch die A_{kl} bzw. B_{kl} geliefert werden. Wenn auch die Beantwortung dieser Frage aus früheren Untersuchungen bekannt ist, so scheint es doch instruktiv, daß man diese Beantwortung jedenfalls bezüglich der A_{kl} auch auf Grund der hier verfolgten wesentlich einfacheren Beweismethode herleiten kann.

Aus (1) und (3) erkennt man, daß

$$A_{kl}A_{jm} + A_{km}A_{jl} = \delta_{jl}A_{km} + \delta_{jm}A_{kl} \qquad \text{(IVa)}$$

ist. Darin ist aber insbesondere

$$A_{kk}^2 = A_{kk} \qquad (13)$$

[1]) In ∞ vielen Variablen deshalb, weil die Indizes k, l unendlich viele Werte durchlaufen.

enthalten, so daß $A_{kk} = N_k$ nur die Eigenwerte 0 und 1 besitzt: damit haben wir das *Pauli-Verbot*.

Die B_{kl} erfüllen nach (2) die zu (IVa) analoge Beziehung

$$B_{kl} B_{jm} - B_{km} B_{jl} = \delta_{jl} B_{km} - \delta_{jm} B_{kl}. \qquad \text{(IVb)}$$

Sie dürfte *ausreichend* sein für den Nachweis, daß die B_{kl} in der Tat dem Bose-Fall entsprechen; doch muß ich den Beweis dieser Vermutung schuldig bleiben.

Ein irreduzibles Matrizensystem C_{kl}, das *sowohl* (IVa) *als auch* (IVb) befriedigt, ist offenbar äquivalent dem System $C_{kl}^{(1)} = E_{kl}$, da aus (IVa) und (IVb) zusammen sogleich (7) folgt: wie es sein muß, ergibt sich, daß *nur* beim *Ein*körperproblem Bose-Statistik und Pauli-Verbot (trivialerweise) vereinbar sind.

Die hier dargelegte Methode scheint nützlich zu sein für die quantenelektrodynamischen Probleme der *Eichinvarianz* und der *Löchertheorie*; darauf hoffe ich zurückzukommen.

Raman-Effekt der in verschiedenen Zuständen befindlichen Oxalsäure.

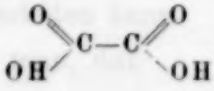
Von **C. S. Siva Rao** in Waltair (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Februar 1935.)

Die Raman-Frequenzen der Oxalsäure liegen für den kristallinen Zustand bei 473, 851, 1506, 1640 und 1758 cm^{-1} und für den gelösten bei 248 (?), 480, 673 (?), 845, 1430, 1656 und 1744 cm^{-1}, und zwar sind die ersteren schärfer als die letzteren. Die Frequenzen 480, 673 (?) und 850 cm^{-1} werden den äußeren Molekülschwingungen zugeschrieben. Von der Frequenz 1430 wird angenommen, daß sie der OH-Gruppe zugehört. Die Änderungen der Raman-Frequenzen dieser Klasse beim Übergang von Wasser zu Alkoholen und von Alkoholen zu Fettsäuren und Oxalsäure werden diskutiert. Das gleichzeitige Auftreten der beiden Linien 1650 und 1750 cm^{-1}, die der $>C=O$-Bindung zugeschrieben werden, wird dadurch erklärt, daß wahrscheinlich die beiden Carboxylgruppen nicht gleichartig sind.

1. Einleitung: Trotz der großen Zahl von Untersuchungen, die bisher über den Raman-Effekt der verschiedensten Stoffarten — organischen sowohl wie anorganischen — vorliegen, sind die Raman-Frequenzen der Oxalsäure für keinen ihrer Aggregatzustände bekannt. Der einzige Versuch in dieser Richtung stammt von Krishnamurti[1]), der für den kristallinen Zustand dieses Stoffes eine einzige Raman-Linie fand; ihr Frequenzabstand von der erregenden Linie beträgt 855 cm^{-1}. Wegen der Wichtigkeit dieser Substanz als ersten Gliedes einer homologen Reihe zweibasischer Carboxylsäuren habe ich versucht, die Säure in ihren sämtlichen drei Zuständen — kristallin, geschmolzen und gelöst — zu untersuchen, und bin bisher bei dem ersten und letzten Aggregatzustand zum Ziele gelangt. In dieser Mitteilung sollen die gewonnenen Ergebnisse beschrieben und besprochen werden.

2. Schwingungen des Moleküls: Auf Grund der Reaktionen und Bildungsweisen der Oxalsäure haben die Organiker für ihr Molekül die Strukturformel



vorgeschlagen. Ein solches Molekül kann sowohl innere wie äußere Schwingungen ausführen; d. h. die letzteren entsprechen Schwingungen einer (COOH)-Gruppe gegen die andere, während die ersteren Schwingungen der Atome gegeneinander innerhalb derselben (COOH)-Gruppe entsprechen.

[1]) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **6**, 301, 1931.

Beide Arten haben sich im Raman-Spektrum der Säure finden lassen, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird.

Für ein Oxalsäuremolekül mit der oben gegebenen Strukturformel sind die folgenden äußeren und inneren Schwingungen möglich:

1. Äußere Schwingungen: Eine (COOH)-Gruppe gegen die andere längs der C—C-Bindung.

2. Innere Schwingungen: a) Schwingungen der C- und O-Atome gegeneinander längs der Doppelbindung in der Carbonylgruppe >C=O.

b) Schwingungen der Sauerstoff- und Wasserstoffatome gegeneinander in der OH-Gruppe.

c) Schwingungen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gegeneinander längs der Einfachbindung in der >C—O—H-Gruppe.

3. Versuchsanordnung: Da Oxalsäure im festen Zustand in der Form kleiner Kristalle zur Verfügung steht, wurde die von Krishnamurti[1]) stammende Methode der diffusen Streuung benutzt. Als Filtersubstanz diente eine Lösung von Chininsulfat in verdünnter Salzsäure, die die Linie 4047 Å des Quecksilberbogens sehr weitgehend absorbiert, während sie die Linie 4358 Å gut durchläßt, so daß die Anregung durch diese letztere geschah. Dieses Filter dient auch dazu, recht merklich den kontinuierlichen Untergrund im Raman-Spektrum der Säure zu beseitigen. Die Filterlösung befindet sich in einem rechteckigen Glastrog von etwa 1,5 cm Dicke zwischen dem Quecksilberbogen und dem dreieckigen Glastrog, der die zu untersuchende Substanz enthält.

Da zur Arbeit mit der Lösung die Konzentration bei Zimmertemperatur nur bis etwa 2,2 n gesteigert werden kann, mußte eine sehr lichtstarke Anordnung getroffen werden, weil bei dieser niedrigen Konzentration zum Auffinden der Raman-Linien der gelösten Substanz lange Belichtungszeiten nötig sind. Zu diesem Zweck hat sich als beste Anordnung die ergeben, die von mir und Ramakrishna Rao[2]) angegeben worden ist, da sie die hohe Lichtstärke der wassergekühlten Anordnung mit den Vorzügen der Verwendung von Lichtfiltern verbindet. In dieser Anordnung ist das die zu untersuchende Substanz enthaltende Woodsche Rohr nicht direkt mit dem Kühlwasser des äußeren Kupfergefäßes, durch das ein konstanter Strom kalten Wassers fließt, in Kontakt, sondern es ist von einem zweiten weiteren Glasrohr umgeben, mit dem es innen verbunden ist. In diesem Zwischenraum zwischen dem Woodschen und dem äußeren Rohr befindet sich die

[1]) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 1, 1930. — [2]) I. Ramakrishna Rao u. C. Sambasira Rao, ZS. f. Phys. **88**, 127, 1934.

Filterflüssigkeit, die wieder durch eine Lösung von Chininsulfat in verdünnter Salzsäure gebildet wird. Daher muß das Licht des Quecksilberbogens vor seinem Eintritt in das Woodsche Rohr durch die Filterlösung hindurch. Mit dieser Anordnung waren zur Aufnahme des Raman-Spektrums der Säure 50 Stunden Belichtungszeit nötig. Ein Vorzug des angegebenen Filters ist in diesem Falle der, daß es wirksam die Zersetzung der Lösung unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlung des Quecksilberbogens verhindert, da es das Ultraviolett vollständig absorbiert.

Ich habe auch versucht, die Substanz im geschmolzenen Zustande zu untersuchen; als ernstliche Schwierigkeit zeigt sich beim Arbeiten mit geschmolzener Oxalsäure, daß sie sich unter heftiger Blasenbildung zersetzt. Hierdurch entsteht eine starke kontinuierliche Schwärzung im Raman-Spektrum, in der die verschobenen Linien vollständig verschwinden. Selbst wenn die Temperatur der Substanz gut einjustiert war und gerade 1° C über dem Schmelzpunkt gehalten wurde (das geschah durch Erhitzen der Substanz in einem konstanten Temperaturbad, in dem eine Salzlösung kochte), war die Gasentwicklung immer noch beträchtlich, und bisher sind wiederholte Versuche zur Aufnahme des Raman-Spektrums der geschmolzenen Substanz erfolglos geblieben.

4. Ergebnisse: Fig. 1 stellt die Raman-Spektren der Oxalsäure im kristallinen und gelösten Zustande dar. Die beiden Spektren sind zum Ver-

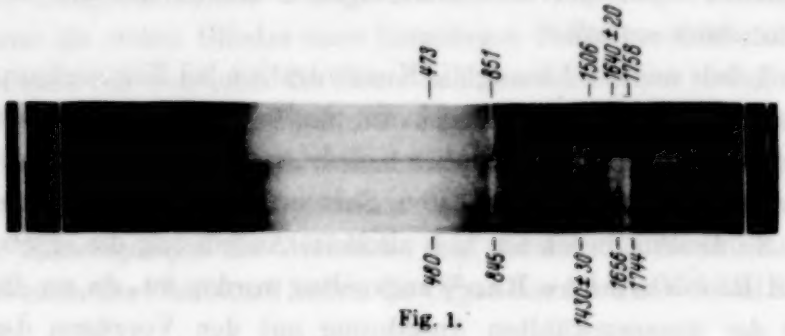


Fig. 1.

gleich so übereinander gebracht, daß entsprechende Linien zusammenfallen. Zur Ausmessung der Wellenlängen ist auf jedes Raman-Spektrum mit Hilfe einer Hartmannschen Blende auch das Spektrum des Kupferbogens aufgenommen. Die Raman-Linien sind durch Striche bezeichnet und die dazu gehörenden Frequenzen in cm^{-1} angegeben. Das Ergebnis, das sofort ins Auge springt, ist die Feststellung, daß die Raman-Linien im Spektrum des Kristalls schärfer als die der Lösung sind. Auch findet man eine geringe, aber deutliche Abweichung zwischen den verschobenen Linien für die beiden

Zustände. Der starke Lichthof in der Mitte des Bildes rührt von der starken Gruppe erregender Linien bei 4358 Å im Quecksilberbogen her. Tabelle 1 enthält die Messungen der Raman-Frequenzen der Oxalsäure im kristallinen und gelösten Zustande.

Tabelle 1. Raman-Frequenzen der Oxalsäure kristallin und in Lösung (2,2 n).
Erregende Linie 4358,3 Å ($\nu = 22938\ \mathrm{cm}^{-1}$).

λ_R Wellenlänge der Raman-Linie in Å		ν_R Wellenzahl der Raman-Linie in cm^{-1}		$\delta\nu$ Raman-Frequenz in cm^{-1}	
Kristall	Lösung	Kristall	Lösung	Kristall	Lösung
	4406		22 690		248[1]) (?) (s)
4450,1	4451,5	22 465	22 458	473 (2) (s)	480 (2) (b)
	4478		22 325		673 (?) (00)
4526,3	4525	22 087	22 093	851 (3) (s)	845 (3) (b)
	4650		21 508		1430±30 (00) (b u. d)
4664,6		21 482		1506 (0) (s)	
4695,3	4697,6	21 298	21 282	1640±20 (00) (b u. d)	1656 (1) (b)
4720,1	4717	21 180	21 194	1758 (1) (b)	1744 (3) (b)

In dieser Tabelle sind die Intensitäten der Raman-Linien in Klammern hinter die Frequenzverschiebungen $\delta\nu$ gesetzt; hier bedeuten *s*, *b* und *d* scharf, bzw. breit und diffus.

Die aus einer Betrachtung dieser Tabelle hervorgehenden Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Die Raman-Linien des Kristalls sind im allgemeinen schärfer als die entsprechenden Linien der Lösung und gegen sie verschoben.

2. Die Raman-Frequenzen bei 480, 673 (?) und 850 cm^{-1} werden den äußeren Schwingungen des Oxalsäuremoleküls zugeordnet, während die bei 1430, 1650 und 1750 cm^{-1} den inneren Molekülschwingungen zugeschrieben werden.

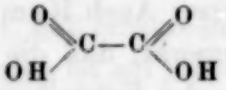
5. Diskussion der Ergebnisse: Auch Ramakrishna Rao[2]), Gerlach[3]) und Embirikos[4]) haben bemerkt, daß die Linien für die Lösung einer Substanz diffuser sind als die des Kristalls und gegen sie verschoben; alle diese Forscher haben jedoch mit anorganischen Salzen gearbeitet. Bei den

[1]) Diese Linie liegt im Hofe der erregenden Linie und ist daher als unsicher angegeben. — [2]) I. Ramakrishna Rao, ZS. f. Phys. **90**, 650, 1934. — [3]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930. — [4]) N. Embirikos, ZS. f. Phys. **65**, 266, 1930.

Salzen verursacht das Auftreten von Ionengittern im Kristall ein festgelegtes resultierendes elektrostatisches Feld, das in der Lösung wegen der Zufallsbewegungen der einzelnen Ionen um seinen mittleren Wert schwankt. Hier ist das einzige Feld mit fester Richtung das Polarisationsfeld. Wegen der zufälligen Schwankungen des elektrostatischen Feldes im gelösten Salze werden die Ionen der Gruppe, die innere Schwingungen ausführt, ebenso oft von ihren mittleren Lagen fort wie zu ihnen hin verschoben, während viele zur gleichen Zeit in ihren mittleren Lagen bleiben. So sind die Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Ionen ein wenig verschieden, so daß sie eine gewisse Diffusheit der Linien in der Lösung bedingen, die im Kristall nicht zu finden ist.

Die geringe, darum aber doch reelle relative Verschiebung zwischen den Raman-Linien des Kristalls und der Lösung wurde für die Salze folgendermaßen erklärt (l. c.): Infolge des elektrostatischen Feldes im Kristall befinden sich die einzelnen gegeneinander schwingenden Ionen der Gruppe in etwas anderen Lagen, als sie sie ohne ein solches Feld einnehmen würden. In der Lösung sind dagegen die Ionen frei beweglich und die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers vermindert das resultierende Feld zwischen den Ionen ganz beträchtlich, so daß hier die Schwingungen mehr oder weniger den freien Ionen angehören. Wenn auch diese Erklärungen für stark dissoziierte anorganische Salze richtig sein mögen, so ist nichts Genaues über das zwischenmolekulare Kraftfeld im Molekül der Oxalsäure bekannt, die zu einer von den oben genannten Substanzen ganz verschiedenen Klasse gehört. Krishnamurti[1]) beobachtete eine ähnliche Verschiebung, wie sie bei uns vorliegt, für die Carbonylfrequenz (C=O-Bindung) mit dem Werte 1675 cm^{-1} in Flüssigkeit gegen 1650 cm^{-1} im Kristall. Die für Oxalsäure beobachteten Ergebnisse, die den an anorganischen Salzen gewonnenen gleichen, können auf einem Unterschied in der Anordnung des inneren Molekülkraftfeldes in den beiden Zuständen beruhen; etwa so, daß die Substanz im gelösten Zustande eine gewisse Lockerung der Bindungen erfährt.

Von den oben gegebenen für die Oxalsäure mit der Strukturformel



gefundenen Frequenzen scheinen die bei 480 und 850 cm^{-1} den äußeren Schwingungen einer (COOH)-Gruppe gegen die andere anzugehören. Die Frequenz 850 cm^{-1} entspricht wahrscheinlich den äußeren Schwingungen des Moleküls längs der (C—C)-Bindung.

---

[1]) P. Krishnamurti, Nature **125**, 463, 1930.

Die Frequenzen bei etwa 1430, 1650 und 1750 cm^{-1} können den inneren Schwingungen der Atome innerhalb jeder der Carboxylgruppen zugeordnet werden. Die beiden Frequenzen 1650 und 1750 cm^{-1} scheinen von den Schwingungen der Carbonylgruppe längs der (C=O)-Doppelbindung zu stammen, da kein anderes schwingungsfähiges Gebilde im Molekül vorhanden ist, dessen Frequenz diesen Wert haben könnte. Durch die dem Oxalsäuremolekül von den Organikern aus der Untersuchung seiner Reaktionen zugeschriebenen Strukturformel wird man zu der Annahme geführt, daß die beiden im Molekül vorhandenen Carbonylgruppen keinen Unterschied in Anordnung und Verhalten haben können. In diesem Falle sollten wir, wie bei den Fettsäuren (vgl. Tabelle 2), nur eine Raman-Frequenz bei etwa 1650 cm^{-1} erwarten. Der Umstand, daß hier in Wirklichkeit zwei Frequenzen beobachtet wurden, und daß die bei 1750 cm^{-1} dabei die intensivere der beiden ist, ist in diesem Zusammenhange von großem Interesse.

In der folgenden Tabelle 2 sind die Raman-Frequenzen der Carbonylgruppe (C=O) in verschiedenen Verbindungstypen zum Vergleich zusammengestellt[1]).

Tabelle 2. Raman-Frequenzen der Carbonylgruppe.

a) Aldehyde und Ketone.

Verbindung	Raman-Frequenz in cm^{-1}
$CH_3 \cdot CO \cdot CH$ . . .	1712 (5)
$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$ . .	1724 (2)
$CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$ . .	1734 (3)
$CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$ . .	1718 (1)
$H \cdot CO \cdot H$	1768 (1)
$CH_3 \cdot CO \cdot H$	1716 (2)
$C_2H_5 \cdot CO \cdot H$	1719 (2)
$Cl_3C \cdot CO \cdot H$	1760 (3)

b) Fettsäuren und ihre Derivate.

Verbindung	Raman-Frequenz in cm^{-1}
$H \cdot CO \cdot OH$	1647 (3 b)
$H_3C \cdot CO \cdot OH$ . . .	1666 (4 b)
$H_5C_2 \cdot CO \cdot OH$ . . .	1654 (1 b)
$H_7C_3 \cdot CO \cdot OH$ . . .	1657 ($^1/_2$ b)
$H \cdot CO \cdot OCH_3$ . . .	1717 (3)
$H \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . . .	1714 (2)
$H_3C \cdot CO \cdot OCH_3$ . .	1737 (3)
$H_3C \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . .	1732 (2)
$H_3C \cdot CO \cdot OC_3H_7$ . .	1740 (3)
$H_5C_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.	1719 (1)
$H_7C_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.	1728 (1)

Man sieht aus dieser Tabelle, daß, während die Fettsäuren nur eine einzige Frequenz bei etwa 1650 cm^{-1} für die Carbonylgruppe liefern, ihre Ester für die gleiche Gruppe eine oberhalb 1700 cm^{-1} liegende Frequenz zeigen. So scheint die Substitution des Wasserstoffatoms in der (COOH)-Gruppe durch ein Alkylradikal die Frequenz zu steigern. Auch haben die Aldehyde und Ketone eine höhere Frequenz für die (C=O)-Gruppe als die

[1]) Die Werte für Tabelle 2 sind den Tabellen der Raman-Spektren aus Kohlrauschs „Der Smekal-Raman-Effekt", Berlin, Julius Springer, 1931, entnommen.

Fettsäuren. Der Umstand, daß sich in der Oxalsäure beide Frequenzen, 1650 und 1750 cm^{-1}, bemerkbar machen, scheint darauf zu deuten, daß die (C=O)-Bindungen sich in den beiden (COOH)-Gruppen des Oxalsäuremoleküls nicht gleich verhalten, und daß daher ihre Anordnung in beiden Gruppen gegenüber den übrigen Atomen nicht identisch sein kann. Aber nur weitere Untersuchungen an anderen zweibasischen Carboxylsäuren dieser Klasse, die bisher nicht untersucht worden sind, können Aufklärung über diesen Punkt bringen und erlauben, eingehendere Schlüsse zu ziehen.

Die dritte Frequenz bei 1430 cm^{-1}, die oben einer der inneren Molekülschwingungen zugeordnet wurde, und die auch für Alkohole und Fettsäuren gefunden wird, wurde von Venkateswaran und Karl[1]) den Schwingungen der OH-Gruppe zugeschrieben: Sie entspricht der Ultrarotabsorption bei etwa 7 μ, die sowohl die Fettsäuren wie die Alkohole aufweisen. Aber die OH-Frequenz bei etwa 3400 cm^{-1}, die der Ultrarotabsorption bei 3 μ entspricht und in Wasser und den niederen Alkoholen sehr stark ist, läßt sich weder für die Oxalsäure noch für die Fettsäuren nachweisen; unter diesen letzteren habe ich Ameisen- und Essigsäure mit sehr langen Belichtungszeiten untersucht, um diese Frequenz, wenn sie dort überhaupt auftritt, nachzuweisen.

Tabelle 3. Ultrarote und Raman-Frequenzen der OH-Gruppe[2]).

Substanz	Ultrarotabsorption		Raman-Frequenzen in cm^{-1}
1. Wasser	2,97 μ	6,10 μ	3400 200 1659 (breite Bande)
2. Alkohole	3 μ	6 — 8 μ	
a) Methylalkohol . . .			3388 85 1462 (5b) (Bande)
b) Äthylalkohol . . .			Bande (schwach) 1456 (4b)
c) Propylalkohol . . .			1458 (4)
d) Butylalkohol . . .			1445 (4b)
e) Amylalkohol . . .			1458 (4)
3. Fettsäuren:	fehlt	6 — 8 μ	
a) Ameisensäure . . .			fehlt 1392 (3)
b) Essigsäure			1431 (4b u. d)
c) Propionsäure . . .			1426 (1) 1460 (2)
d) Buttersäure			1422 (0) 1453 (0)
4. Oxalsäure			1430 30 (0b u. d)

[1]) S. Venkateswaran u. A. Karl, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 466, 1929. — [2]) Die Werte der Tabelle 3 stammen aus den folgenden Quellen: 1. K. W. F. Kohlrausch: „Der Smekal-Raman-Effekt", 2. Cl. Schaefer u. F. Matossi: „Das ultrarote Spektrum" und 3. W. W. Coblentz: „Investigations of Infrared Spectra".

In Tabelle 3 sind die Werte der Ultrarotabsorption und der Raman-Frequenzen gegeben, die den Schwingungen der OH-Gruppe in Wasser und einigen der wichtigeren Alkohole und Fettsäuren zugeschrieben werden.

Aus der Tabelle 3 kann man ablesen, daß die Werte der OH-Frequenz sich beim Übergang von Wasser zu Alkoholen und Fettsäuren gewissermaßen abstufen. Während beim Wasser die Ultrarotabsorption bei 3 und 6 μ am stärksten ist, die den Grundschwingungen entsprechen, ist andererseits im Raman-Spektrum die Frequenz 3400 cm^{-1}, die 3 μ im Ultrarot entspricht, am stärksten, wogegen die 6 μ entsprechende sehr schwach ist und nur schwierig mit sehr langen Belichtungszeiten gefunden werden kann. Für die niedrigsten Alkohole sind die Raman-Linien bei 3 und 7 μ fast gleich stark, für die höheren verliert dagegen die Linie bei 3 μ rasch an Intensität, während die bei 7 μ fast gleich intensiv bleibt. Dagegen ist bei den Fettsäuren die Frequenz bei 3 μ weder im Ultrarot noch im Raman-Spektrum gefunden worden. Dieses eigentümliche Ergebnis, das sie bezüglich des Einflusses der OH-Gruppe im Molekül sowohl vom Wasser wie von den Alkoholen unterscheidet, können wir als Hinweis darauf betrachten, daß die OH-Bindung der Fettsäuren anderer Art ist als die in Wasser und den Alkoholen, worauf vielleicht ihre Säurenatur zurückgeführt werden darf. Diese Beobachtung geht mit der Tatsache parallel, daß in den primären Alkoholen $R—CH_2OH$ das OH an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, während es sich in den Fettsäuren R—CO—OH um die Bindung an ein Sauerstoffatom handelt. Ferner wird bei der Elektrolyse oder Veresterung das OH des Alkohols als Hydroxyl abgespalten, während in den Fettsäuren einfach das H-Atom ersetzt wird.

Zum Schluß drängt es mich, Herrn Dr. I. Ramakrishna Rao für sein lebhaftes Interesse und seinen wertvollen Rat im Laufe dieser Untersuchung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ein Vorschlag zur Revision des Kraftbegriffes der Makromechanik.

Von **F. Requard** in Shanghai-Woosung.

(Eingegangen am 9. März 1935.)

Die eigentliche Wurzel für die großen Mängel der Newtonschen Mechanik ist der Kraftbegriff. Auf Grund seiner Definition durch die sogenannte Lex secunda kann dieser für die klassische Auffassung so charakteristische und grundlegende Begriff nur als Änderungsgeschwindigkeit des Impulsvektors wirklich gemessen und damit physikalisch bestimmt werden und ist folglich, weil auf dem kinematischen Bewegungsbegriff aufgebaut, eine vom Bezugssystem, d. h. von der Betrachtungsweise abhängige Größe. Durch bloße Änderung des Bezugssystems, d. h. unserer Betrachtungsweise, können wir Kräfte hervorzaubern oder zum Verschwinden bringen. Dies ist eine Tatsache, die mit der Auffassung der klassischen Physik, daß die Beobachtung keinen Einfluß auf das beobachtete Objekt haben darf, nicht in Einklang gebracht werden kann. Der Newtonsche Kraftbegriff hat weiter zur Folge, daß ein von der Außenwelt abgeschlossener Beobachter durch rein mechanische Experimente nicht entscheiden kann, ob ein Körper der Wirkung einer Schwerkraft oder einer reinen Trägheitskraft, d. h. einer Kraft, die nur für relativ zu einem sogenannten Inertialsystem beschleunigte Beobachter vorhanden ist, unterliegt. Es ist dann auch nicht möglich, festzustellen, ob die Masse des Körpers als schwere oder als träge Masse zu deuten ist. Die klassische Mechanik macht daher dort Unterschiede, wo die Erfahrung keine aufbrechen kann. Dies steht in Widerspruch zu der Forderung, daß das objektive Weltbild nichts enthalten darf, was sich nicht prinzipiell in der Erfahrung nachweisen läßt. Aber auch dann, wenn man in dem Newtonschen Kraftbegriff nicht die Bezeichnung für eine objektiv meßbare physikalische Qualität, sondern mit R. Carnap nur eine rein formale Hilfsgröße sieht, die deshalb zweckmäßig ist, „weil die Gesetze über die durch Wechselwirkung entstehenden Bewegungen eine einfachere Form annehmen, wenn wir sie nicht als Gesetze über die auftretenden Beschleunigungen aussprechen, sondern als Gesetze über das für jeden Körper geltende Produkt aus seiner Beschleunigung und seiner Masse", kommt man nicht zu einer zufriedenstellenden Auffassung. Schon H. Hertz hat die Schwerkräfte als „leergehende Räder" bezeichnet, weil sie in dem eigentlichen Bewegungsgesetz, welches die Bewegung in einem Schwerefeld beschreibt, gar nicht mehr vorkommen. Von dem Gesichtspunkt der Zweckmäßigkeit aus betrachtet, müssen wir in dem Begriff der Schwerkraft nur eine ganz unnütze Komplikation der Beschreibung der Gravitation sehen, da er für die theoretische

Auswertung des experimentellen Wahrnehmungsbefundes gar nicht notwendig ist.

Die oben genannten Mängel verschwinden sogleich, wenn wir den physikalischen Begriff der Kraft zu einer Meßvorschrift machen, welche diejenigen Erlebnisse, die sich dem Gesichtssinn als körperliche Deformationen und dem Muskelsinn als Muskelanstrengungen aufdrängen, eindeutig bezeichnet. Die Deformationen oder Verformungen sind also nicht „geometrisch-kinematisch", sondern „dynamisch", d. h. als eine auf gegenseitigen Kräften der einzelnen Körperstellen beruhende Festigkeit gegen Zerbrechen und als Widerstand zu deuten. Durch folgende Zuordnungsdefinitionen kann die deformierende Wirkung als Kraft unabhängig von der Betrachtungsweise praktisch eindeutig gemessen werden. Topologische Definitionen: 1. Gleichen deformierenden Wirkungen in bezug auf einen festen Körper schreiben wir gleiche Kräfte zu. 2. Der größeren deformierenden Wirkung in bezug auf einen festen Körper schreiben wir die größere Kraft zu. Metrische Definitionen: 1. Derjenigen deformierenden Wirkung in bezug auf einen festen Körper, die durch zwei deformierende Wirkungen zusammen hervorgerufen wird, schreiben wir die Summe der den Einzelwirkungen zugeschriebenen Kräfte zu. 2. Wird keine deformierende Wirkung in bezug auf einen festen Körper beobachtet, so bezeichnen wir den Wahrnehmungsbefund als Kraft „Null". 3. Diejenige deformierende Wirkung, die das in Paris aufbewahrte Urkilogrammstück an einem Orte mit der Fallbeschleunigung 9,80665 m . sec^{-2} auf einen festen Körper ausübt, wenn dieser das Kilogrammstück daran hindert, relativ zur Erde zu fallen, bezeichnen wir als „ein Kraftkilogramm: 1 kg*". Nach dieser Meßvorschrift können Kraftmesser leicht hergestellt und geeicht werden. Die zumeist übliche Form ist die der Federwaage; besonders empfindliche Kraftmesser sind Drehwaagen mit vertikalem Aufhängedraht. Wie die Erfahrung lehrt, kann die Zusammensetzung der deformierenden Wirkungen nur dann eindeutig durchgeführt werden, wenn man jeder von ihnen nicht nur eine Größe, sondern auch eine Richtung zuschreibt. Die Kraft ist also nur durch einen Vektor eindeutig zu bezeichnen. Für die Zusammensetzung gilt das nur der Erfahrung zu entnehmende Parallelogramm der Kräfte. Jede als Kraft zu bezeichnende verformende Wirkung wird immer nur als eine jederzeit aufhebbare Wechselwirkung zweier Körper wahrgenommen. Die genauere quantitative Beobachtung zeigt, daß mit jeder deformierenden Kraft als „actio" stets eine gleich große aber entgegengesetzt gerichtete deformierende Kraft als „reactio" auftritt. Die Wirksamkeit der deformierenden Kräfte wird also beherrscht von dem Prinzip der Gegenwirkung: „actio gleich reactio", das zu den einfachsten und sichersten Sätzen der ganzen Physik gehört. Treten die deformierenden

Wechselwirkungen nur bei unmittelbarer Verbindung oder Berührung der Körper auf, so nennen wir sie „mechanisch". Sind die deformierenden Wechselwirkungen dagegen „Fernwirkungen", so sprechen wir von „elektromagnetischen" Kräften. Die Erscheinungen, die das Verhalten der in mechanischer Wechselwirkung befindlichen Körper näher beschreiben, bilden den besonderen Gegenstand der „Mechanik der Kontinua". Die Erscheinungen, die das Verhalten der in elektromagnetischer Wechselwirkung befindlichen Körper näher beschreiben, bilden den besonderen Gegenstand der „Lehre vom Elektromagnetismus." Im Fortgang der Wissenschaft geht die mechanische Wechselwirkung in den umfassenderen Begriff der elektromagnetischen Wechselwirkung auf. Die Makromechanik vollzieht diesen Schritt jedoch noch nicht; sie unterscheidet zwischen mechanischen und elektromagnetischen Kräften.

Die Eigenart des eben entwickelten Kraftbegriffes liegt also darin, daß er durch eine Meßvorschrift mittels topologischer und metrischer Zuordnungsdefinitionen eine Anweisung darüber gibt, wie man einer physikalischen Qualität durch Zählen mit einer allen Anforderungen in bezug auf Genauigkeit genügenden Weise bequem und völlig unabhängig von der Betrachtungsweise also auch vom Bezugssystem eindeutig ein Zeichen zuordnen kann. Von einem echten Grundbegriff der Makrophysik verlangen wir nun nicht nur, daß er eine meßtechnisch bequeme und von der Meßweise unabhängige eindeutige und somit objektive Bezeichnung durch direktes Zählen ermöglicht. Auch das ganze mit Hilfe des Grundbegriffes errichtete Gebäude muß einfach und objektiv, d. h. von der Betrachtungsweise unabhängig eindeutig bezeichnet werden können. Die große Bedeutung unseres Kraftbegriffes liegt nun gerade darin, daß er eine vom Bezugssystem völlig unabhängige eindeutige und einfache Aussprache der Grundgesetze der Makromechanik gestattet. Die Brauchbarkeit derselben für die wirkliche Vorhersage von Meßergebnissen hängt ja in hohem Grade hiervon ab.

Die allerschärfsten Messungen der heutigen Physik zeigen, daß es unter den wirklichen Bewegungen eine Klasse gibt, deren Beschleunigungen bei beliebiger Betrachtungsweise, also bei beliebigem Bezugssystem, von der individuellen Eigenart des sich bewegenden Körpers ganz unabhängig sind und nur von dem Raumzeitpunkt und der Geschwindigkeit abhängen. Die wirkliche Erfahrung zeichnet also in jedem Raumzeitpunkt bei vorgegebener Geschwindigkeit eine ganz bestimmte Beschleunigung aus, die wir die „Führungsbeschleunigung" nennen wollen. Die zu dem gewählten Bezugssystem gehörenden Führungsbeschleunigungen bilden das „Führungsfeld". In bezug auf die Mechanik als die Wissenschaft von den wirklichen Bewegungen ist die Raumzeitmannigfaltigkeit weder isotrop noch homogen, wie die

Existenz des Führungsfeldes handgreiflich vor Augen führt. Als „dynamische Beschleunigung" bezeichnen wir denjenigen Vektor, den wir erhalten, wenn wir von der jeweiligen kinematischen Beschleunigung eines Körpers die zu demselben Raumzeitpunkt und derselben Geschwindigkeit gehörende Führungsbeschleunigung subtrahieren. Die grundlegende Bedeutung dieses Vektors liegt nicht nur in seiner Invarianz gegenüber jeder Änderung des Bezugssystems, wie aus rein kinematischen Überlegungen leicht gefolgert werden kann, sondern vor allem in seiner einfachen gesetzmäßigen Beziehung zu unserem oben entwickelten Kraftbegriff. Die Erfahrung zeigt nämlich folgendes. Immer dann, wenn keine dynamische Beschleunigung vorhanden, also die kinematische Beschleunigung gleich der Führungsbeschleunigung ist, können wir keinerlei deformierende Einwirkung auf den sich bewegenden Körper beobachten. Eine solche Bewegung nennen wir zweckmäßig eine „Trägheitsbewegung". Immer dann aber, wenn eine dynamische Beschleunigung vorhanden, also die kinematische Beschleunigung von der Führungsbeschleunigung verschieden ist, läßt sich auch eine deformierende Einwirkung und damit eine Kraft in unserem Sinne auf den sich bewegenden Körper feststellen. Die genauere Untersuchung zeigt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit der Makrophysik die Richtung der dynamischen Beschleunigung stets die gleiche wie die der einwirkenden Kraft und ihre Größe für denselben Körper der Größe der einwirkenden Kraft proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor bezeichnet die träge Masse des Körpers und kann, wie die Erfahrung zeigt, bequem und mit großer Genauigkeit mittels der Hebelwaage nach der für diese aufgestellten Meßvorschrift gefunden werden.

Wir erkennen jetzt deutlich die Vorzüge unseres Kraftbegriffes vor dem Newtonschen. Während das Kraftwirkungsgesetz der klassischen Mechanik nichts anderes als die Definitionsgleichung des Kraftbegriffes darstellt, ist unser Kraftwirkungsgesetz, weil es die bei der Bewegung auftretenden Deformationen berücksichtigt, ein wirkliches Naturgesetz. Es ist nicht auf dem Galileischen Trägheitsprinzip, dessen eigentlich physikalischer Sinn bei genauerer erkenntnistheoretischer Analyse angezweifelt werden muß, aufgebaut, sondern fußt auf der Erfahrungstatsache der Führungsbeschleunigung, die durch die bekannten Eötvösschen Versuche, also die allerschärfsten Messungen, die die Physik kennt, festgestellt ist. Unser Kraftwirkungsgesetz gilt für jedes beliebige Bezugssystem, beschreibt also den eigentlich objektiv, d. h. von der Betrachtungsweise unabhängig gültigen Tatbestand. Dabei ist es nicht nur der einfachere, sondern auch der natürlichere Ausdruck für den Meßzusammenhang der beobachteten Erlebnisqualitäten. Unser Kraftwirkungsgesetz: „deformierende Kraft gleich träge Masse mal dynamische Beschleunigung" oder „deformierende Kraft gleich

träge Masse mal Differenz aus kinematischer und Führungsbeschleunigung" läßt deutlich die meßtechnisch unterschiedlich feststellbaren Qualitäten hervortreten: die mit dem Kraftmesser meßbare deformierende Kraft, die mit der Hebelwaage meßbare träge Masse und die mit Uhr und Längenmaß meßbare kinematische und Führungsbeschleunigung. Die klassische Mechanik schreibt unsere Gleichung bekanntlich so: „deformierende Kraft plus Schwerkraft plus Trägheitskraft gleich träge Masse mal kinematische Beschleunigung", d. h. sie zerlegt die Führungsbeschleunigung, die uns in der Natur nur als unmittelbares Ganzes gegeben ist, in eine Schwere- und in eine Trägheitskomponente, führt also die eine Komponente auf die schwere und die andere auf die träge Masse des sich bewegenden Körpers zurück und macht aus den beiden Beschleunigungen durch Multiplikation mit der Masse Kräfte, die in Wahrheit leere Begriffe sind, weil sie zur Beschreibung des wirklich beobachtbaren Wahrnehmungsbefundes der Führungsbeschleunigung sich als gar nicht notwendig erweisen. Während nach der klassischen Mechanik es einem von der Außenwelt abgeschlossenen Beobachter gar nicht möglich ist, durch rein mechanische Experimente zu entscheiden, ob die Führungsbeschleunigung als Schwere- oder als Trägheitsbeschleunigung oder als irgendeine Summe aus beiden zu deuten ist, erlaubt unsere Darstellungsweise stets eine eindeutige Beschreibung. Nach der klassischen Mechanik ist die Proportionalität zwischen der Schwerkraft und der trägen Masse eine nicht aus den Grundgleichungen zu folgernde, sondern neu aus der Erfahrung hinzutretende Beziehung. Aus unserem Kraftwirkungsgesetz folgt direkt die Proportionalität zwischen der als Gewicht wirksamen deformierenden Kraft und der trägen Masse. Das Gewicht ist jetzt aber nicht mehr als die Kraft zu deuten, mit der die Erde die Körper anzieht, sondern als die Kraft, mit der ein Körper, der durch deformierende Wechselwirkung mit einem anderen Körper daran gehindert wird, seiner Trägheitsbewegung im Führungsfeld zu folgen, auf den anderen Körper zurückwirkt. Hört die deformierende Wechselwirkung auf, so gibt es kein als deformierende Kraft feststellbares Gewicht mehr, und der Körper folgt ohne deformierende Kraft seiner Trägheitsbewegung im Führungsfeld.

Aus dem eben dargelegten dürfte ersichtlich sein, daß der Begriff der Kraft als einer deformierenden Wechselwirkung dem Newtonschen Kraftbegriff gegenüber sowohl für die mehr theoretische als auch für die mehr praktisch-messende Mechanik große Vorzüge aufzuweisen hat. Wer sich eingehender mit den oben angedeuteten Gedankengängen befassen will, sei auf meine früheren Arbeiten[1]) verwiesen.

[1]) F. Requard, Mitt. a. d. techn. Inst. der Staatlichen Tung-chi Universität Heft 7, 8 u. 12/13.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik, Heidelberg.)

Messung geringer Lichtintensitäten mit Hilfe von Zählrohren. I.

Von **Karl Heinz Kreuchen** in Heidelberg.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1935.)

Es wurde bereits kurz über die von Haußer und Kreuchen ausgeführte Eichung von Lichtzählrohren berichtet[1]). Im folgenden werden die Eichkurven für das Spektralgebiet 400 bis 248 mμ der verwendeten Lichtzähler aus Al, Zn, Cd, Fe, Cu und Messing, ferner die Beschreibung der Anordnung für die Ausdehnung der Eichmessungen auf das Gebiet von jenseits 248 mμ bis herab zu 185 mμ gebracht.

1. Einleitung.

Lichtzähler werden heute in zahlreichen Untersuchungen angewandt, bei denen es auf Messung kleinster Lichtintensitäten ankommt. Aus den vorliegenden Literaturangaben läßt sich bisher jedoch nicht entscheiden, ob es tatsächlich mit Hilfe von Lichtzählern möglich ist, die maximale lichtelektrische Ausbeute, wie sie an Photozellen gleicher Metalle gemessen wurde, zu übertreffen. Die Angaben über die erreichten maximalen Ausbeuten schwanken in ihren Werten über fast drei Zehnerpotenzen[2]). Eine besondere Schwierigkeit bildet bei derartigen Absolutmessungen die exakte Schwächung des Eichlichtes auf solche Beträge, daß die losgelösten Photoelektronen noch mit einem mechanischen Registrierwerk erfaßbar sind. Da es sich um Schwächungswerte bis zu 10 Zehnerpotenzen hierbei handelt, scheint uns die Sorgfalt, mit der die zu benutzenden Schwächungssysteme vorher geeicht wurden, neben der unumgänglichen Bedingung der Fernhaltung von kurzwelligen Streuquanten, sehr bestimmend für das Resultat der Untersuchung zu sein. Sicherlich spielt auch die Vorgeschichte der aktiven Metallschicht (Oberflächenbehandlung, Herstellungsart, Gasbeladung) eine große Rolle und läßt eindeutig feststehende Zahlenangaben

---

[1]) K. W. Haußer u. K. H. Kreuchen, ZS. f. techn. Phys. **15**, 20—23, 1934 (Haußer-Gedenkheft). — [2]) K. H. Kreuchen u. J. B. Bateman, Protoplasma **22**, 246, Tabelle 1, 1934; K. H. Kreuchen, Veröff. d. I. Internat. Kongr. f. Elektro-Radiobiologie, Venedig 1934; J. B. Bateman, Biol. Rev. **10**, 42—71, 1935, besonders Tabelle 2, S. 50. Anmerkung: Die Tabellen in Protoplasma und Biol. Rev., auf die unter (2) verwiesen wird, sind dahin zu ändern, daß es hinter dem Namen E. Lorenz richtig heißen muß: $3-3{,}6 \cdot 10^3$ Qu/Z · El.

für die lichtelektrische „Empfindlichkeit" eines Metalles nicht erwarten, wie es die Erfahrungen bei dem Bau von Photozellen gezeigt haben.

Es ist von vornherein nicht einzusehen, warum beim Übergang von der Photozelle zum Lichtzähler, in dem sich genau derselbe physikalische Vorgang beim Bestrahlen der Metalloberfläche mit dem zu messenden Licht abspielt, die lichtelektrische Ausbeute um Zehnerpotenzen steigen sollte. Die Überlegenheit des Zählrohres kann nur darauf beruhen, daß es jedes ausgelöste Photoelektron sofort sichtbar macht, während man bei einer üblichen Photozellen-Schaltung eine beträchtliche Photoelektronenzahl summieren muß, um sie sichtbar zu machen.

2. *Die Eichanordnung.*

Die von uns benutzten Lichtzähler haben die in Fig. 1 dargestellte Form. Die Vorbehandlung der Rohre und ihre Aktivierung mit Wasser-

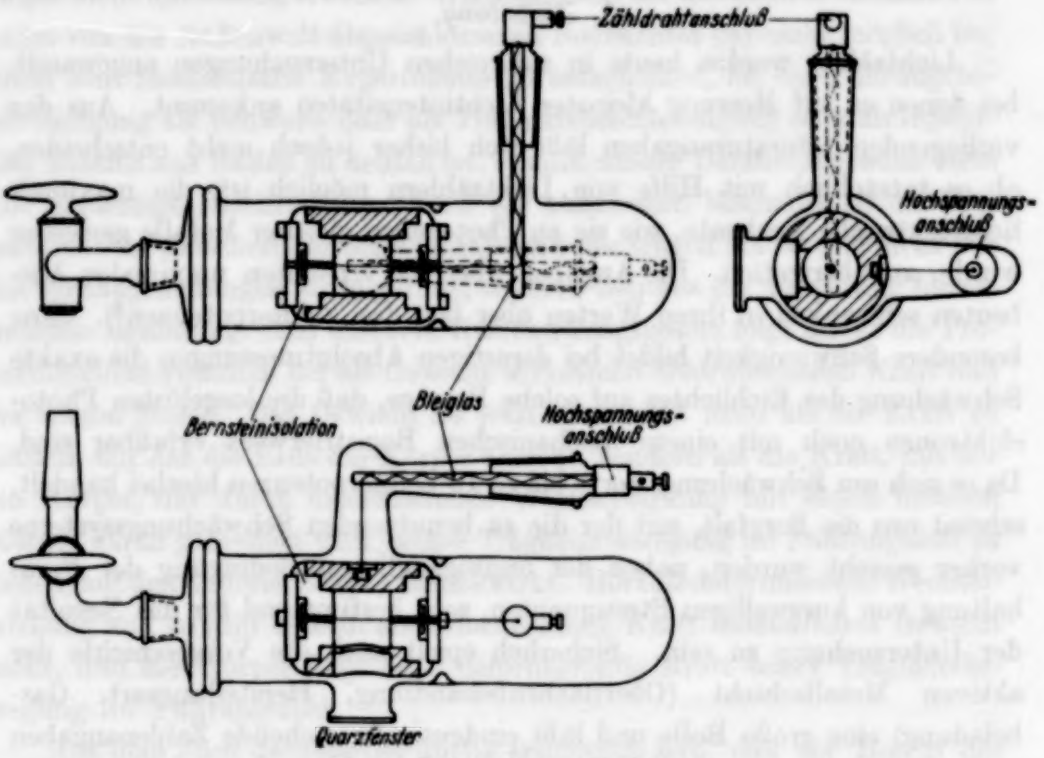


Fig. 1. Lichtzähler im Glaskörper.

stoff wurde bereits beschrieben[1]). Fig. 2 zeigt die dazu benutzte Einrichtung. Die gesamte Anlage wird anfangs durch eine Hg-Diffusionspumpe auf Hochvakuum abgepumpt. Besonders die Kathode der Zähl-

[1]) K. W. Haußer u. K. H. Kreuchen, a. a. O.

rohre wird zwei Tage auf Klebevakuum gehalten, um möglichst alles Gas aus ihr zu entfernen. Über den Weg $H_5H_6H_1$ kann man ein beliebiges Füllgas einfüllen. Die beiden Ausfriertaschen gestatten eine besondere Reinigung der einzuleitenden Gase. Der zum Reduzieren und Aktivieren der Kathodenoberfläche benutzte Wasserstoff wird hier von den letzten Fremdgasen befreit. Die Aktivierung des Wasserstoffs erfolgt unmittelbar im Zählrohr durch den Induktor. Es erwies sich bei den Versuchen als wesentlich, dabei nur gleichgerichtete Hochspannung zu benutzen, damit nicht eine Bestäubung des Kathodenmetalls durch den Anodendraht erfolgte. Über die

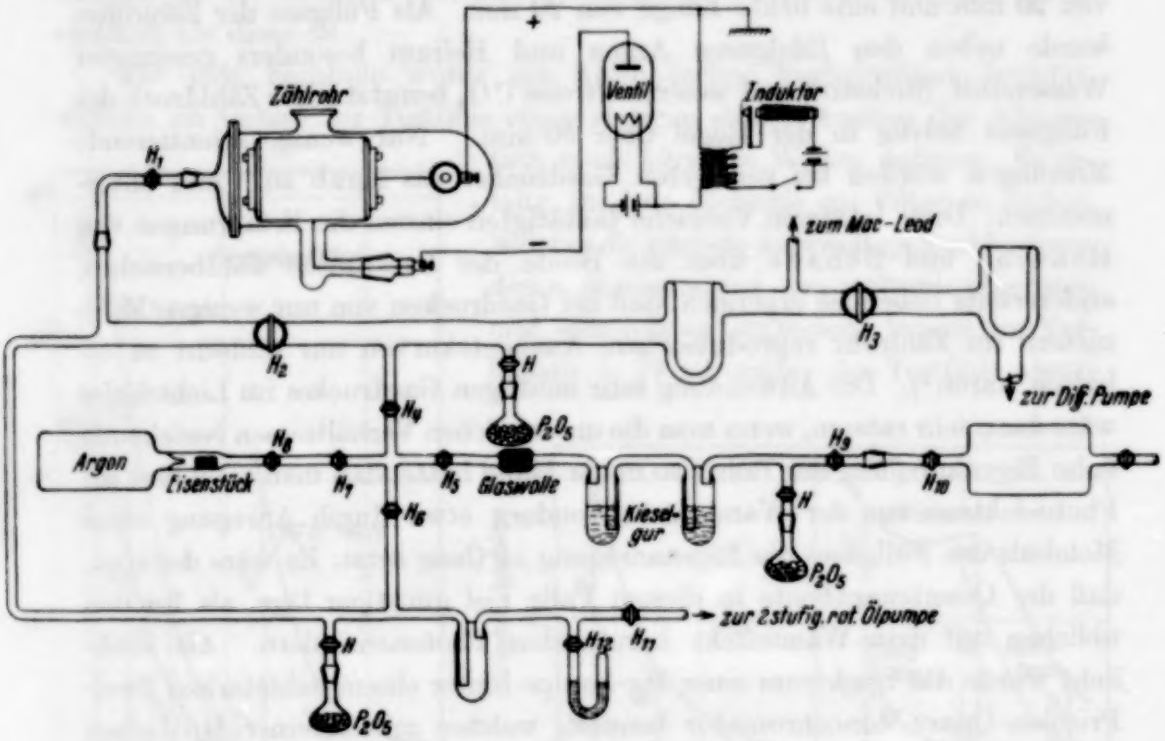


Fig. 2. Gasfülleinrichtung für Lichtzähler.

Gasschleuse H_8H_7 kann auf dem Wege H_6H_1 Edelgas als Zählgas eingeleitet werden. Die Phosphorpentoxydgefäße sorgen für Fernhaltung von Wasserdampf. Der Hg-Dampfdruck der Manometer konnte durch besondere Ausfrierfallen auf minimale Werte zurückgedrängt werden.

Als Zähldraht wurde sowohl Stahldraht, wie Platindraht von 0,2 mm Durchmesser benutzt. Der Zähldraht wurde vor dem Einsetzen mechanisch gereinigt und ausgeglüht. Bei der Aktivierung mit Wasserstoff, bei welcher der Draht als Hochspannungselektrode wirkte, wurde er wie die Zählrohroberfläche reduziert. Ein bemerkenswerter Unterschied in der Arbeits-

weise der oxydierten, der reduzierten Stahldrähte und der Platindrähte war nicht festzustellen[1]). Die Zählkathoden waren, abgesehen von Messing, aus reinsten Merckschen Materialien hergestellt. Die metallische Reinheit der Zink- und Cadmium-Zählrohre war insofern besonders groß, als diese im Hochvakuum in Glasformen nach Art des Bridgman-Einkristallverfahrens[2]) bei beschleunigter Abkühlung hergestellt waren, wobei als Gußmaterial Zink und Cadmium hoher Reinheit, von früheren Einkristallversuchen stammend und durch mehrfache Umkristallisierung noch verbessert, verwendet wurde. Die Zählrohre haben einen lichten Durchmesser von 20 mm und eine lichte Länge von 20 mm. Als Füllgase der Zählrohre wurde neben den Edelgasen Argon und Helium besonders gereinigter Wasserstoff, Stickstoff und sauerstofffreies CO_2 benutzt. Der Zähldruck des Füllgases betrug in der Regel über 50 mm. Nur wenige orientierende Messungen wurden bei geringeren Gasdrucken bis herab zu 1 mm unternommen. Diese letzteren Versuche bestätigten einmal die Erfahrungen von Henning und Schade über die Breite des konstanten Zählbereiches, andererseits ließen sie erkennen, daß bei Gasdrucken von nur wenigen Millimetern im Zählrohr reproduzierbare Ausbeutekurven nur schlecht zu erhalten waren[3]). Die Anwendung sehr niedrigen Gasdruckes im Lichtzähler wäre dann sehr ratsam, wenn man die unter solchen Verhältnissen bestehende hohe Eigenanregung der Rohre so in der Hand hätte, daß man nicht erst ein Photoelektron aus der Wand löste, sondern etwa durch Anregung eines Moleküls des Füllgases die Eigenanregung in Gang setzt. Es wäre denkbar, daß die Quantenausbeute in diesem Falle viel günstiger läge, als bei den üblichen auf dem Wandeffekt beruhenden Photonenzählern. Als Eichlicht wurde das Spektrum einer Hg-Lampe hinter einem lichtstarken Zwei-Prismen-Quarz-Monochromator benutzt, welches mittels einer Mollschen Thermosäule geeicht worden war. Der Eingangsspalt der Thermosäule blieb für alle folgenden Lichtzähler-Eichungen der Ausgangsspalt des Monochromators. Die Energie der einzelnen Spektrallinien hinter diesem Spalt ist von der Größenordnung $1 \cdot 10^{13}$ Quanten/sec.

---

[1]) Vgl. die Erfahrungen von E. Henning und R. Schade, ZS. f. Phys. **90**, 597ff, 1934. — [2]) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Washington **60**, 305, 1925. — [3]) Ich halte daher die Anwendung so geringer Zähldrucke, wie sie Frank u. Rodionow, Biochem. ZS. **249**, S. 322ff, 1932, und M. W. Karew u. S. F. Rodionow, ZS. f. Phys. **92**, 615—621, 1934, anwenden, nicht für ratsam. Ich glaube, auch darauf hinweisen zu müssen, daß die lichtelektrischen Eigenschaften der Metalle zu verschiedenartig sind, als daß sich an Cadmium und Zink gemessene Kurven mit denen von Aluminium vergleichen ließen, wie die beiden letztgenannten Autoren es tun.

3. *Fernhaltung von Streuquanten.*

Ich habe mich bemüht, möglichst Fernhaltung von den Streuquanten zu erreichen, welche aus Spektralgegenden stammen, welche kurzwelliger als die Testlinie gelegen sind. Diese Streuquanten können die Messungen wegen ihrer um teilweise mehrere Zehnerpotenzen höheren lichtelektrischen Wirksamkeit erheblich fälschen. Sie können ferner eine Fluoreszenz des Quarzfensters der Zählrohre verursachen, die in gewissen Spektralgebieten Fehlmessungen hervorrufen würde. Die durch die Testlinie hervorgerufene Fluoreszenz des Quarzfensters ist zu vernachlässigen, da sie stets langwelliger als die Testlinie und damit von geringerer lichtelektrischer Wirksamkeit als diese ist.

Für jede Eichlinie wurde ein Schottsches Farbglasfilter benutzt, welches im Gebiet der Testlinie einen stetigen steilen Anstieg der Absorption nach kürzeren Wellen aufwies. Es gelang, für jede Eichlinie ein Filter zu finden, welches die nächste kurzwellige Nachbarlinie, deren Streuquanten am wahrscheinlichsten und störendsten auftreten, bereits im Verhältnis 1 : 10 gegenüber der Testlinie absor-

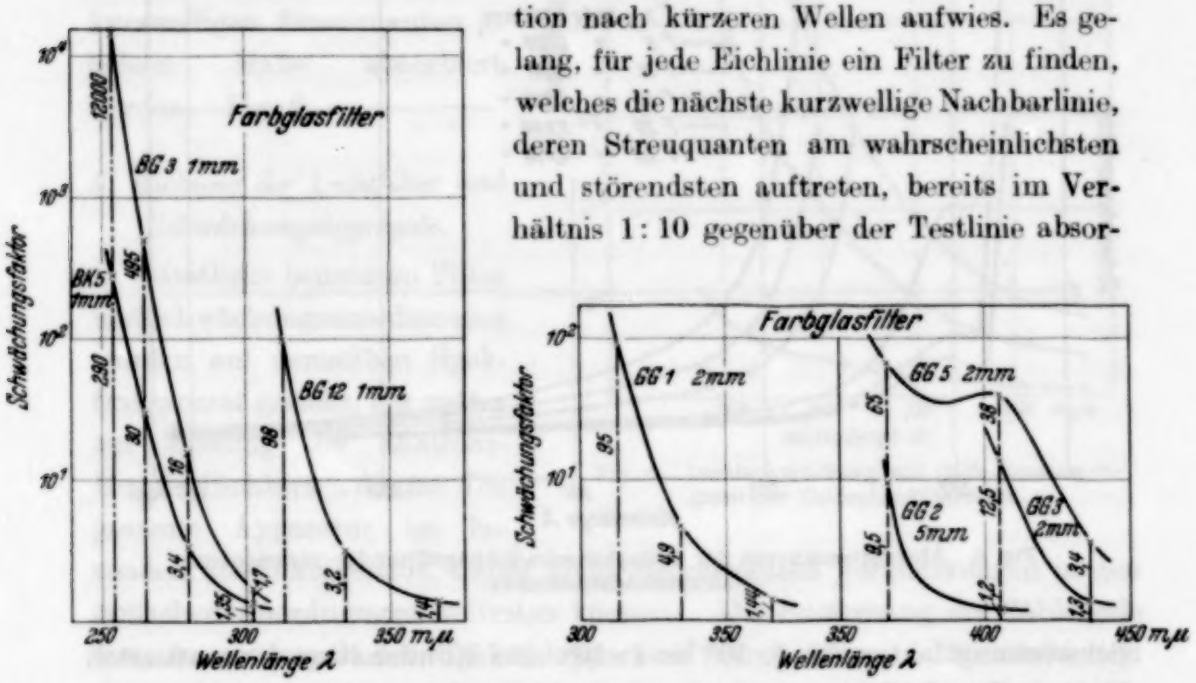


Fig. 3 und 4. Absorptionskurven einiger der benutzten Streuquantenfilter (Schottsche Farbgläser).

biert. Fig. 3 und 4 zeigen die Absorptions-(Schwächungs-)kurven einiger solcher Farbfilter. Diese Farbgläser haben gegenüber häufig benutzten Flüssigkeitsfiltern den Vorteil, daß sie von großer Strahlungsbeständigkeit sind.

4. *Die Schwächung des Eichlichtes.*

Die Energie der einzelnen Eichlinie ist von der Größenordnung 10^{13} Quanten/sec. Um die durch sie ausgelösten Photoelektronen mit

einem mechanischen Registrierwerk erfassen zu können, ist es notwendig, das Eichlicht über Beträge von 10^1 bis 10^8 zu schwächen. Die Schwächungsaggregate müssen gegen langdauernde Ultraviolettbestrahlung unbedingt unempfindlich sein. Es wurden daher für Schwächungsgrade 10^1 bis 10^3 einseitig und zweiseitig mattierte planparallele Platten aus Quarz benutzt. Diese haben für einen bestimmten Abstand einen festen (Streu-)Schwächungswert. Außerdem wurde ein Schwächungsaggregat verwendet, in dem das einfallende Licht an planparallelen polierten Quarzplatten viermal reflektiert wird und dann in der Einfallsrichtung den Apparat verläßt[1]). Dieser „Lichtirrgarten" hat in dem Gebiet 400 mμ bis 250 mμ einen

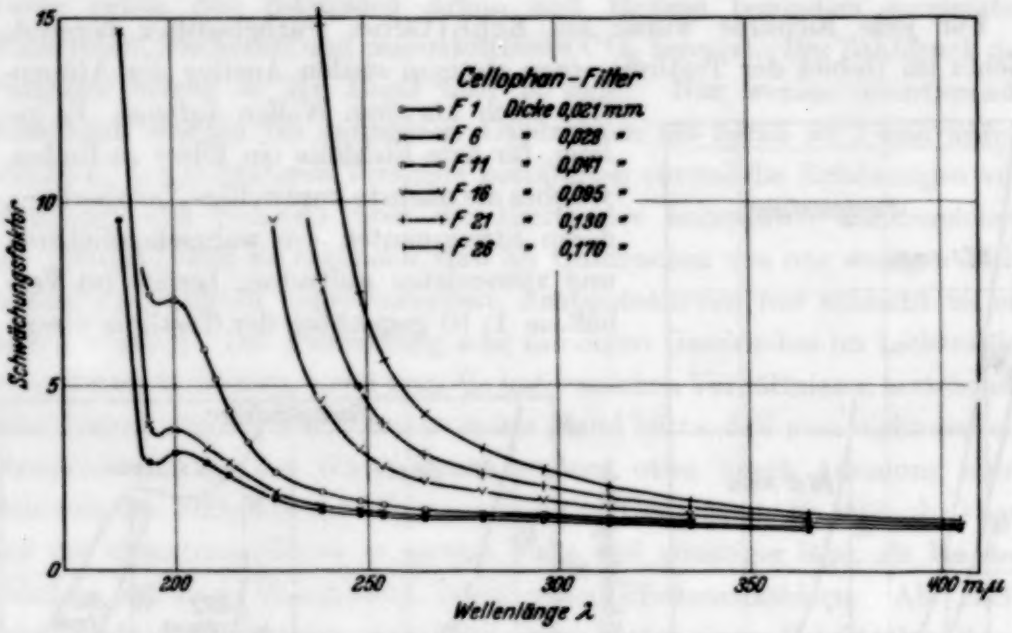


Fig. 5. Absorptionskurven der Cellophanschwächungsfilter für verschiedene Cellophanschichtdicken.

Schwächungsfaktor von $5 \cdot 10^4$ bis $1 \cdot 10^5$. Bei Kombination der mattierten Platten des Reflexionsapparates und der vorher erwähnten Lichtfilter lassen sich beliebige Schwächungsgrade zwischen 10^1 und 10^8 zusammensetzen.

In dem Gebiet unterhalb 248 mμ ist es nicht möglich, Streuquantenfilter aus Farbgläsern zu benutzen, weil die Durchlässigkeit solcher Gläser in diesem Gebiet viel zu gering ist. Es wurden daher für die weiteren Messungen in diesem Spektralbereich Cellophanfilter verschiedenster Schichtdicken benutzt, welche sich sehr gut bewähren. Es wurde ein Filter-

[1]) K. W. Haußer u. K. H. Kreuchen, a. a. O.

satz zusammengestellt von insgesamt 30 Filtern, je fünf Filterrahmen enthalten dieselbe Cellophanschichtdicke. Die Schwächungskurven dieser Filter zeigt Fig. 5. Die experimentelle Prüfung ergab, daß die dargestellten Kurven fast reine Absorptionskurven sind, von der Reflexion an den Grenzflächen abgesehen. Die Streuung des Lichtes durch diese Filter ist zu vernachlässigen. Es lassen sich demnach durch Kombination mehrerer Cellophanfilter beliebige Schwächungsgrade erzielen, wobei gleichzeitig die kurzwelligen Streuquanten in hohem Maße absorbiert werden. Fig. 6.

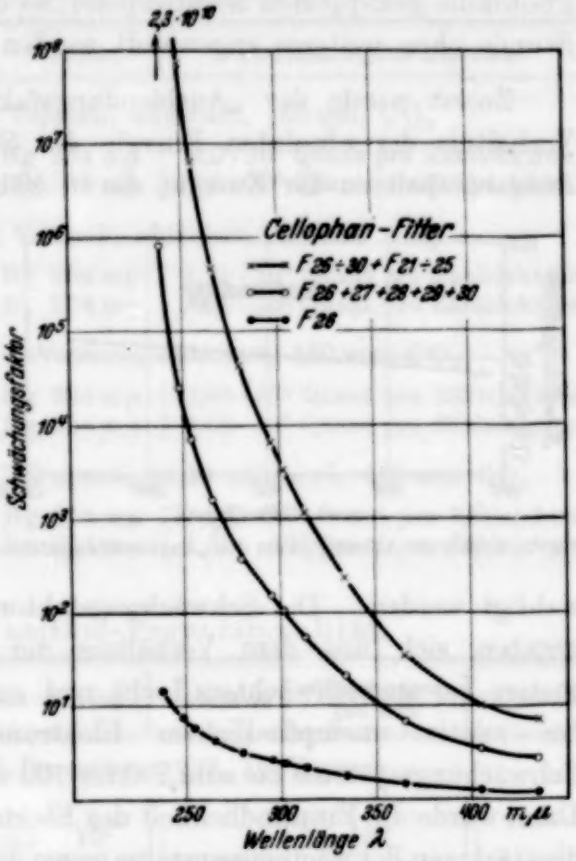


Fig. 6. Lichtschwächung mit Hilfe zusammengesetzter Cellophanfiltersätze.

5. *Eichung der Lichtfilter und Schwächungsaggregate.*

Sämtliche benutzten Filter und Schwächungsanordnungen wurden auf demselben Spektralapparat geeicht, der später zur Messung der Zählrohr-Empfindlichkeiten diente. Die gesamte Apparatur ist besonders stabil aufgebaut, damit nicht die geringsten Veränderungen in den optischen Anordnungen auftreten können. Die Entfernung der Zählanode vom Ausgangsspalt des Spektralapparates betrug 50 cm. Die mattierten Quarzplatten wurden unmittelbar vor dem Spalt angeordnet. Der Reflexionsapparat hatte seinen Platz 10 cm vom Spalt entfernt. Die Farbglas- und Cellophanfilter befanden sich unmittelbar vor der durch eine Irisblende verschließbaren Öffnung des lichtdichten Kastens, in dem die Zählrohre eingebaut wurden. Es bestand keine Möglichkeit, daß nachträglich noch Streuquanten, etwa durch Reflexion an Wänden usw., in das Zählrohr gelangen konnten.

Nach der Eichung der absoluten Energie, mit welcher jede Spektrallinie den Ausgangsspalt des Monochromators verläßt, mittels der Thermosäule, wurde die gesamte äußere optische Anordnung mit Hilfe einer Kalium-

photozelle geeicht. Diese war auf höchstmögliche Isolation durch Einkapselung und Bernsteinhalterung gebracht. Mehrere P_2O_5-Gefäße sorgten für Fernhaltung von H_2O. Dasselbe gilt von dem unmittelbar mit der Photozelle gekuppelten Elektrometer, so daß Aufladungszeiten bis zu einer Stunde ohne weiteres angewandt werden konnten.

Zuerst wurde der „Ausblendungsfaktor" gemessen. Dieser ist das Verhältnis der absoluten Energie der Spektrallinie im Monochromator-Ausgangsspalt zu der Energie, die in 50 cm Abstand durch das Zählrohrfenster ausgeblendet wird. Der Ausblendungsfaktor ist abhängig von der Wellenlänge. Fig. 7 zeigt die gemessenen Werte. Bei der Berechnung der Gesamtschwächung einer Eichlinie muß also ihr spezieller Ausblendungsfaktor berücksichtigt werden. Die Schwächungsfaktoren der mattierten Quarzplatten ergaben sich aus dem Verhältnis der Aufladungszeiten des Elektrometers bei ungeschwächtem Licht und geschwächtem Licht. Sie konnten bei relativ unempfindlichem Elektrometer gemessen werden. Alle Schwächungssysteme bis zum Faktor 100 wurden auf diese Weise gemessen. Dann wurde die Empfindlichkeit des Elektrometers erheblich gesteigert und die stärkeren Schwächungssysteme gegen die vorher gemessenen schwächeren geeicht. Es sind drei völlig voneinander unabhängige Schwächungssysteme vorhanden, deren jedes für sich geeicht wurde, die Farbgläser, die Quarzanordnungen und die Cellophanfilter. Mit Hilfe der Zählrohre ergibt sich demnach eine leichte Kontrollmessung der Schwächungssysteme gegeneinander:

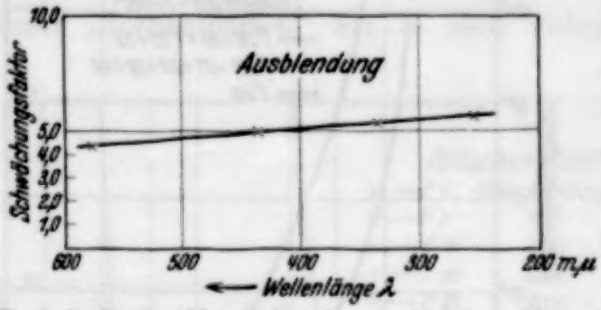


Fig. 7. Spektrale Abhängigkeit des „Ausblendungsfaktors".

Es muß dasselbe Zählrohr bei derselben Spektrallinie dieselbe Photoelektronenzahl ergeben, wenn man denselben Schwächungsgrad durch ein beliebiges der drei Systeme einschaltet. Vorausgesetzt ist, daß der Anteil der Streuquanten in allen drei Versuchen der gleiche ist. Falls das Proportionalitätsgesetz bei den Zählrohren gilt, muß dasselbe Rohr, soweit es die Leistungen des mechanischen Registrierwerks erlauben, Proportionalität der Zahl der Lichtimpulse mit der eingestrahlten Intensität zeigen.

Beide Versuche wurden angestellt und ergaben eine Bestätigung für die Genauigkeit der Eichung der optischen Schwächungssysteme. Um

einen Begriff von diesen Versuchen zu geben, seien hier einige in Tabellenform angeführt.

Tabelle 1. Beständigkeit der Empfindlichkeit.

Datum	Testlinie	Lichtelektrische Ausbeute
a) Zinkzählrohr. 11. Versuch, aktiviert, 150 mm CO_2		
19. Oktober 1933	Hg 254 mμ	$3{,}0 \cdot 10^5$ Quant pro Zählelektron
21. Oktober 1933	Hg 254 mμ	$3{,}6 \cdot 10^5$ Quant pro Zählelektron
b) Zinkzählrohr. 18. Versuch, aktiviert, 150 mm CO_2		
18. Januar 1934	Hg 254 mμ	$1{,}12 \cdot 10^5$ Quant pro Zählelektron
20. Januar 1934	Hg 254 mμ	$1{,}06 \cdot 10^5$ Quant pro Zählelektron
c) Cadmiumzählrohr. 3. Versuch, aktiviert, 150 mm CO_2		
29. Mai 1933	Hg 254 mμ	$2{,}86 \cdot 10^4$ Quant pro Zählelektron
14. Juli 1933	Hg 254 mμ	$4{,}28 \cdot 10^5$ Quant pro Zählelektron
d) Cadmiumzählrohr. 7. Versuch. nicht aktiviert, 150 mm CO_2		
31. Oktober 1933	Hg 254 mμ	$1{,}025 \cdot 10^6$ Quant pro Zählelektron
8. Januar 1934	Hg 254 mμ	$1{,}25 \cdot 10^6$ Quant pro Zählelektron

Tabelle 2. Intensitäts-Proportionalität.

Filter	Schwächung	Verhältnis	Zählelektron pro min	Verhältnis
Zinkzählrohr. 18. Dezember 1933, 16. Versuch.				
Filter BK 5, 1 mm, Quarzreflektor	$9{,}5 \cdot 10^7$	1 : 29,5	182	1 : 30,3
Filter BK 5, 1 mm, Quarzreflektor, Quarzplatte 4	$2{,}81 \cdot 10^9$		6	

Tabelle 3. Filter-Vergleichsmessung.

Filter	Schwächung	Zählelektron pro min	Eichwert
a) Zinkzählrohr. 13. Versuch, 14. November 1933, Hg 254 mμ.			
Filter BK 5, 1 mm, Quarzplatte 1 u. 2 . . .	$6{,}46 \cdot 10^5$	96	$3{,}6 \cdot 10^6$ Qu. pro Z.-El.
Cellophanfilter 21, 22, 26, 27, 28, 29 u. 30 . .	$6{,}27 \cdot 10^5$	94	$3{,}77 \cdot 10^6$ Qu. pro Z.-El.
b) Aluminiumzählrohr. 1. Versuch, Hg 265 mμ			
Filter BG 3, 1 mm, Quarzplatte 1 u. 2 . . .	$1{,}14 \cdot 10^6$	3,6	$4{,}05 \cdot 10^7$ Qu. pro Z.-El.
Filter BK 5, 2 mm, Quarzplatte 1 u. 2 . . .	$6{,}38 \cdot 10^5$	5	$5{,}43 \cdot 10^7$ Qu. pro Z.-El.
Filter BK 5, 1 mm, Quarzplatte 1 u. 2 . . .	$6{,}85 \cdot 10^4$	58	$4{,}18 \cdot 10^7$ Qu. pro Z.-El.

6. Zählrohreichungen.

Die Untersuchungen wurden begonnen mit Metallzählern, die sich nicht in Glaskörpern befanden. Die Oberfläche der Rohre wurde mechanisch bestens gereinigt, zum Teil geschmirgelt, zum Teil poliert. Da die Isolationsstopfen vakuumdicht mit Pizein aufgekittet werden mußten, bildeten solche Rohre beim Erhitzen schnell eine lichtunempfindliche Oxydschicht auf der Kathodenoberfläche. Die an solchen Rohren gemessenen Empfindlichkeitswerte werden als Vergleichskurven in den folgenden Figuren gebracht. Selbst nach Reduzierung und Aktivierung solcher Rohre mit Wasserstoff ließ sich keine erhebliche Steigerung ihrer Empfindlichkeit erreichen. Alle folgenden Messungen wurden daher an den Lichtzählern von der Form Fig. 1 ausgeführt. Dabei wurde bei den einzelnen Metallen in gleicher Weise vorgegangen. Jedes Metall wurde zuerst unaktiviert gemessen. Dann wurde die Kathode mit aktiviertem Wasserstoff behandelt und wieder gemessen. Es wurden bei sonst gleichen Bedingungen die Füllgase variiert. Schließlich wurde für eine möglichste Fernhaltung des Hg-Dampfes, von den Manometern stammend, Sorge getragen.

Lichtzähler besitzen im allgemeinen eine erheblich über dem ihrem Zählvolumen entsprechenden Nullwert (aus Höhenstrahlung bzw. radioaktiver Umgebungsstrahlung) liegende Dunkelausschlagszahl. Bei biologischen Versuchen, bei denen die Zählrohre mit dem biologischen Strahler in einem Thermostaten untergebracht werden mußten, zeigte sich außerdem eine gewaltige Steigerung der Dunkelausschlagszahl mit der Temperatur. So lag z. B. bei CO_2-gefüllten Rohren die Dunkelzahl bei 60° C etwa um 400% höher als bei Zimmertemperatur[1]). Andererseits haben Zählrohre die Eigenschaft, daß sie sich selbst durch die bei dem Entladungsvorgang im Innern des Rohres entstehende äußerst kurzwellige Ultravioletttstrahlung von neuem zur Entladung anregen können[2]). Diese Eigenanregung entsteht gerade durch den physikalischen Effekt, den man bei dem Lichtzähler in Anwendung bringen will. Je lichtempfindlicher daher die Zählkathode gestaltet wird, um so größer ist die Möglichkeit der Eigenanregung. Das äußert sich darin, daß die Zählimpulse nicht sofort abreißen, sondern eine länger anhaltende Entladung nach sich ziehen. Die Eigenanregung, besonders bei Verwendung von Gasen, wie Helium und Wasserstoff, unter üblichen Drucken von 50 mm Hg im Zählrohr ist bei hochlichtempfindlichen Zählern so gewaltig, daß unter Umständen ein selbsttätiges Abreißen der

[1]) Vgl. W. Christoph u. W. Hanle, Phys. ZS. **34**, 644, 1933. — [2]) G. L. Locher, Phys. Rev. **42**, 525ff., 1932; E. Greiner, ZS. f. Phys. **81**, 543ff., 1933.

Entladung gar nicht mehr erfolgt. Bei Drucken unter 50 mm ist das Verhalten noch ungünstiger.

Diese Eigenschaft der lichtempfindlichen Zähler veranlaßte, nach Füllgasen zu suchen, welche eine so große Absorption im kurzwelligsten Ultraviolett besitzen, daß sie die Eigenanregung der Zählrohre durch das beim Entladungsvorgang ausgesandte Licht zurückdrängen. Unsere Versuche zeigten, daß Stickstoff diese Eigenschaft gegenüber Wasserstoff und Helium besitzt. Die Eigenanregung wird noch geringer, wenn man statt 50 mm 150 mm Füllgas im Zählrohr benutzt. In noch erhöhtem Maße zeigte diese Eigenschaft Kohlendioxyd. Es wurde daher bei der Mehrzahl der späteren Messungen besonders gereinigtes CO_2-Gas verwendet, welches aus dem eingefrorenen Zustande in die Zählrohre hineindestilliert wurde, nachdem sich zeigte, daß die Zählkathode in ihrer Lichtempfindlichkeit nicht wesentlich beeinflußt wurde, sofern man reines, luft- und sauerstofffreies CO_2 benutzt. Außerdem zeigten aber die mit 150 mm CO_2 bzw. N_2 gefüllten Rohre bei Zimmertemperatur Dunkelausschläge von 14 bis 18 Imp./min. Das entspricht ganz den Zahlen, wie sie für die benutzten Zählvolumen aus Höhenstrahlung und radioaktiver Umgebungsstrahlung zu erwarten sind.

CO_2-gefüllte Zählrohre zeigen ein abnormes Verhalten in der Zählentladung. Ein solches Rohr zeigt am Elektrometer, welches zur Impulskontrolle parallel zum Registrierverstärker eingeschaltet war, drei verschiedene Größen der Impulsausschläge, die sich etwa wie 5 : 10 : 60 Skalenteile verhalten. Die großen Ausschläge machen etwa 20% der Gesamtausschlagszahl aus. Dieses sonderbare Verhalten konnte bisher nur beim CO_2 beobachtet werden. Ob dieser Effekt auf eine mehrfache Ionisationsmöglichkeit bzw. Spaltungsmöglichkeit des CO_2-Moleküls zurückzuführen ist, kann noch nicht mit Sicherheit behauptet werden.

7. *Die Eichkurven.*

Bis herab zur Linie 254 mμ wurden sämtliche Meßpunkte unter peinlichster Fernhaltung von Streuquanten gemessen. Die beigefügten Meßpunkte für die Linie 248 mμ sind stets ohne Streuquantenfilter gemessen, um den Einfluß der noch kurzwelliger gelegenen Streustrahlung erkennen zu können.

a) Cadmiumzählrohr. Fig. 8, Kurve I, 1 stellt die Empfindlichkeitskurve für ein Rohr dar, welches noch nicht in die Glashülle eingebaut war und aufgekittete Hartgummistopfen besitzt. Das Rohr war mit aktiviertem Wasserstoff behandelt und enthielt als Füllgas 80 mm Argon.

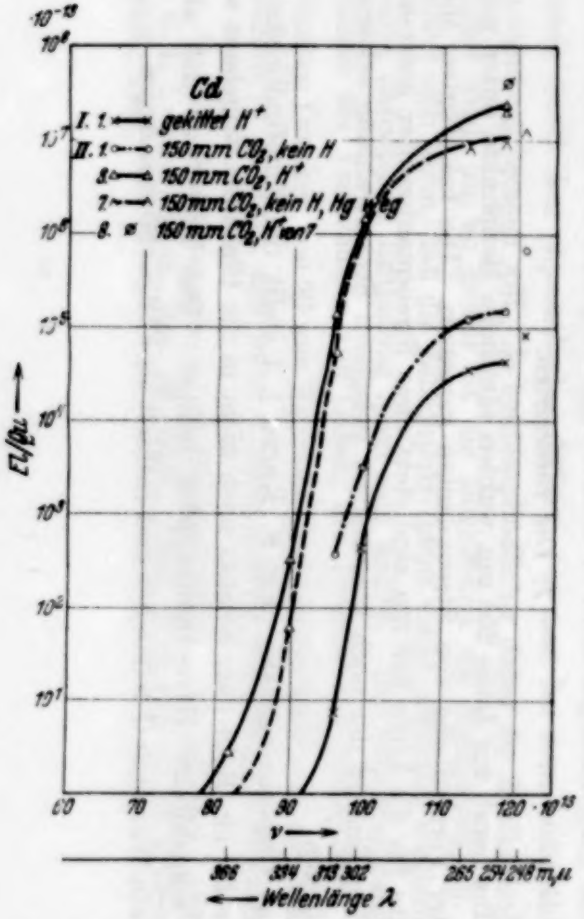


Fig. 8. Cadmiumzählrohre. Lichtelektrische Ausbeute. Ordinate: Zählelektronen/Quant · 10^{-13}.

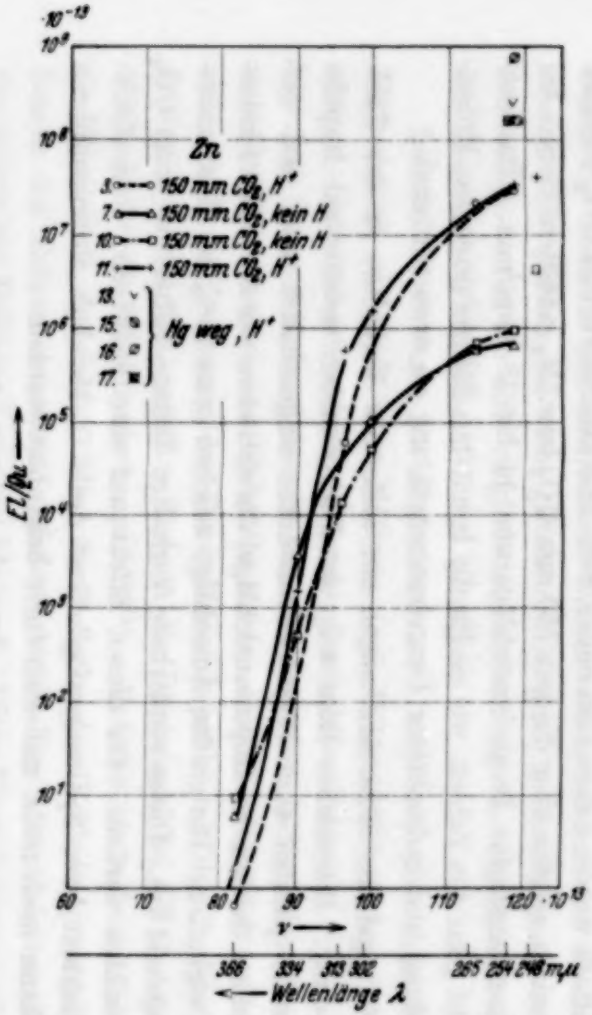


Fig. 9. Zinkzählrohre. Lichtelektrische Ausbeute. Ordinate: Zählelektronen/Quant · 10^{-13}.

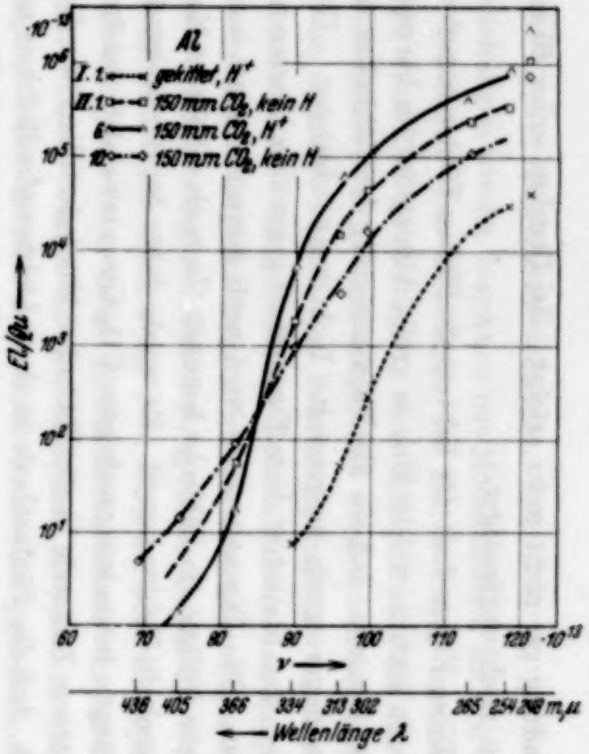


Fig. 10. Aluminiumzählrohre. Lichtelektr. Ausbeute. Ordinate: Zählelektronen/Quant · 10^{-13}.

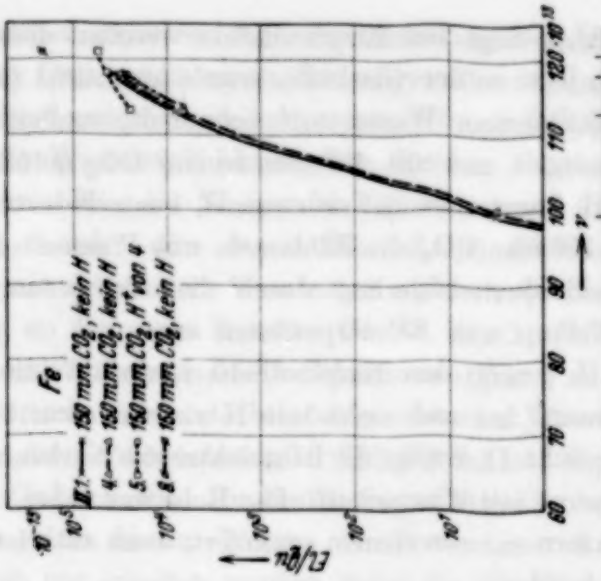


Fig. 13. Eisenzählrohre. Lichtelektrische Ausbeute. Ordinate: Zahlelektronen/Quant · 10^{-13}.

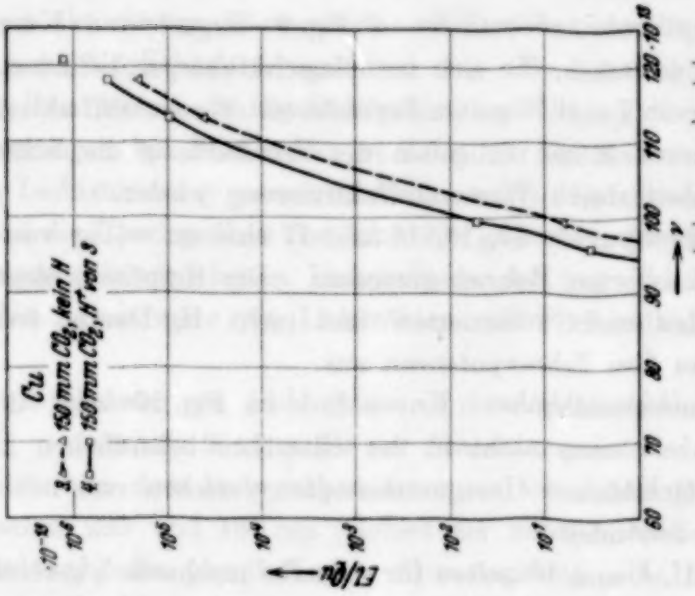


Fig. 12. Kupferzählrohre. Lichtelektr. Ausbeute. Ordinate: Zahlelektronen/Quant · 10^{-13}.

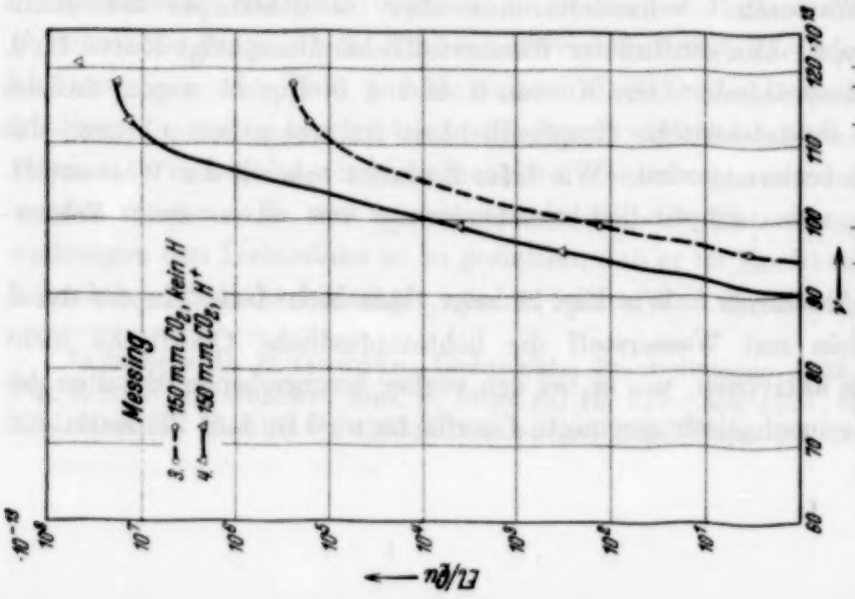


Fig. 11. Messingzählrohre. Lichtelektr. Ausbeute. Ordinate: Zahlelektronen Quant · 10^{-13}.

Kurve II, 1 zeigt den Empfindlichkeitsverlauf desselben Rohres. Es befindet sich jetzt in der Glashülle, wurde also nicht gekittet. Es wurde nicht mit aktiviertem Wasserstoff behandelt, sondern seine Oberfläche frisch geschmirgelt und mit 150 mm reinem CO_2 gefüllt.

Kurve II, 3 unterscheidet sich von II, 1 nur dadurch, daß vor der Gasfüllung mit 150 mm CO_2 die Zählanode mit Wasserstoff aktiviert wurde. Die Empfindlichkeitssteigerung durch die Aktivierung mit Wasserstoff macht bei 254 mμ zwei Zehnerpotenzen aus.

Kurve II, 7 zeigt den Empfindlichkeitsverlauf für ein Rohr, welches völlig Hg-Dampf frei und nicht mit H aktiviert war.

Kurvenpunkt II, 8 zeigt die lichtelektrische Ausbeute desselben Rohres nach Aktivierung mit Wasserstoff. Das Rohr war dabei von Versuch 7 nicht geöffnet, sondern nur von neuem evakuiert, dann aktiviert und mit 150 mm CO_2 gefüllt worden.

b) Zinkzählrohr. Sämtliche in Fig. 9 dargestellten Kurven sind an Zinkzählern gemessen, die sich im Glasschutzkörper befinden.

Die Kurven 7 und 10 gelten für nicht mit Wasserstoff aktivierte Rohre.

Die Kurven 3 und 11 geben die Verschiebung der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch Wasserstoffaktivierung wieder.

Die Kurvenpunkte 13, 15, 16 und 17 sind an völlig von Hg-Dampf befreiten, aktivierten Rohren gemessen. Die Empfindlichkeitssteigerung gegenüber den nicht reduzierten und nicht Hg-Dampf freien Rohren macht bis zu drei Zehnerpotenzen aus.

c) Aluminiumzählrohr. Kurve I, 1 in Fig. 10 zeigt die spektrale Empfindlichkeit eines nicht in der Glasröhre befindlichen Rohres. Es war mit aufgekittetem Hartgummistopfen versehen und mit aktiviertem Wasserstoff behandelt.

Kurve II, 1 und 10 gelten für dasselbe mechanisch gereinigte, jedoch nicht mit Wasserstoff behandelte, nun aber im Glaskörper befindliche Aluminiumrohr. Den Einfluß der Wasserstoffbehandlung zeigt Kurve II, 6.

d) Messingzählrohr. Die Kurven 3 und 4 in Fig. 11 zeigen, daß im Messing die lichtelektrische Empfindlichkeit im wesentlichen durch das legierte Zink bestimmt wird. Wie beim Zinkrohr bewirkt die Wasserstoffbehandlung eine Empfindlichkeitssteigerung von etwa zwei Zehnerpotenzen.

e) Kupferzählrohr. Wie Fig. 12 zeigt, läßt sich beim Kupfer durch das Behandeln mit Wasserstoff die lichtempfindliche Oberfläche nicht in dem Maße aktivieren, wie es bei den vorher beschriebenen Metallen der Fall ist. Die mechanisch gereinigte Oberfläche wird in dem Zeitraum von

etwa 1 Minute, welcher zwischen dem mechanischen Reinigen und dem Abpumpen der Luft liegt, nicht wesentlich angegriffen. Kurven 3 und 4 zeigen den Unterschied zwischen einem nur mit 150 mm CO_2 gefüllten und einem außerdem mit Wasserstoff aktiviertem Rohr.

f) Eisenzählrohr. Wie die Kurven in Fig. 13 zeigen, ist beim Eisen ähnlich wie beim Kupfer eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung durch Behandlung mit aktiviertem Wasserstoff nicht erreichbar.

Die Messungen an den sechs Metallen Cd, Zn, Al, Cu, Fe und Messing ergeben, daß die mit Zählrohren der beschriebenen Form zu erreichende maximale lichtelektrische Ausbeute bei der gemessenen kürzesten Wellenlänge (254 mμ) von der Größenordnung 10^{-4} El./Quant ist. Diese Empfindlichkeit wurde bei Zink erreicht. Die besten Cadmiumzähler lagen etwa um eine Zehnerpotenz unter diesem Werte. Ausbeuten von dieser Größenordnung sind jedoch nur erhalten worden, wenn die Oberflächen der Zählkathoden mit aktiviertem Wasserstoff reduziert und der Hg-Dampf der Manometer nach Möglichkeit ferngehalten war. Die lichtelektrischen Ausbeuten derselben Metalle im Spektralgebiet um 254 mμ liegen nach bekannten Messungen bei Photozellen in derselben Größenordnung wie die von uns an Lichtzählern gemessenen Ausbeuten[1]). Es scheint uns damit bewiesen, daß die Überlegenheit der Zählrohre gegenüber der Photozelle nur in dem eingangs beschriebenen Unterschiede der individuellen und der integrierenden Arbeitsweise von Lichtzähler- und Photozellenanordnungen besteht.

8. *Eichung von Lichtzählern in dem Spektralgebiet unterhalb* 254 mμ *bis zur Schumanngrenze.*

Abgesehen von dem biologischen Interesse, ob unterhalb 254 mμ im Gebiet zwischen 220 und 180 mμ (Gebiet der mitogenetischen Strahlung nach Gurwitsch) die physikalischen Quantenzähler eine noch größere lichtelektrische Ausbeute besitzen, interessiert vor allem die prinzipielle physikalische Frage, ob die Ausbeutekurven unterhalb 254 mμ noch weiterhin ansteigen oder bald ein Maximum überschreiten. Andererseits befriedigen die vorher beschriebenen Glaskörperzählrohre insofern nicht ganz, als sie stets in Luft oder in einer inaktiven Gasatmosphäre zusammengesetzt werden müssen. Es war wünschenswert, bei der Fortsetzung der Untersuchungen den Lichtzähler so zu gestalten, daß er im Hochvakuum mit der lichtaktiven Schicht bedampft werden konnte und der Zähldraht in dem-

[1]) Siehe z. B. B. Gudden, Lichtelektr. Erscheinungen 1928, insbesondere Fig. 9, S. 28; H. Bomke, Ann. d. Phys. (5) **10**, 579–615, 1931; H. de Laszlo, Phil. Mag. (7), **13**, 1171ff., 1932; R. Schulze, ZS. f. Phys. **92**, 212–227, 1934.

selben Hochvakuum zum Zählen präpariert (ausgeglüht, oxydiert, reduziert) und in das Rohr eingeführt werden konnte.

Als Lichtquelle unterhalb 230 mμ kommt eine Hg-Lampe nicht mehr in Frage. Einwandfreie und konstant brennende Bogenlampen für dieses Gebiet existieren leider heute noch nicht. Zur sicheren Eichung der Spektrallinien ist außerdem eine gewisse Mindestenergie in der einzelnen Testlinie

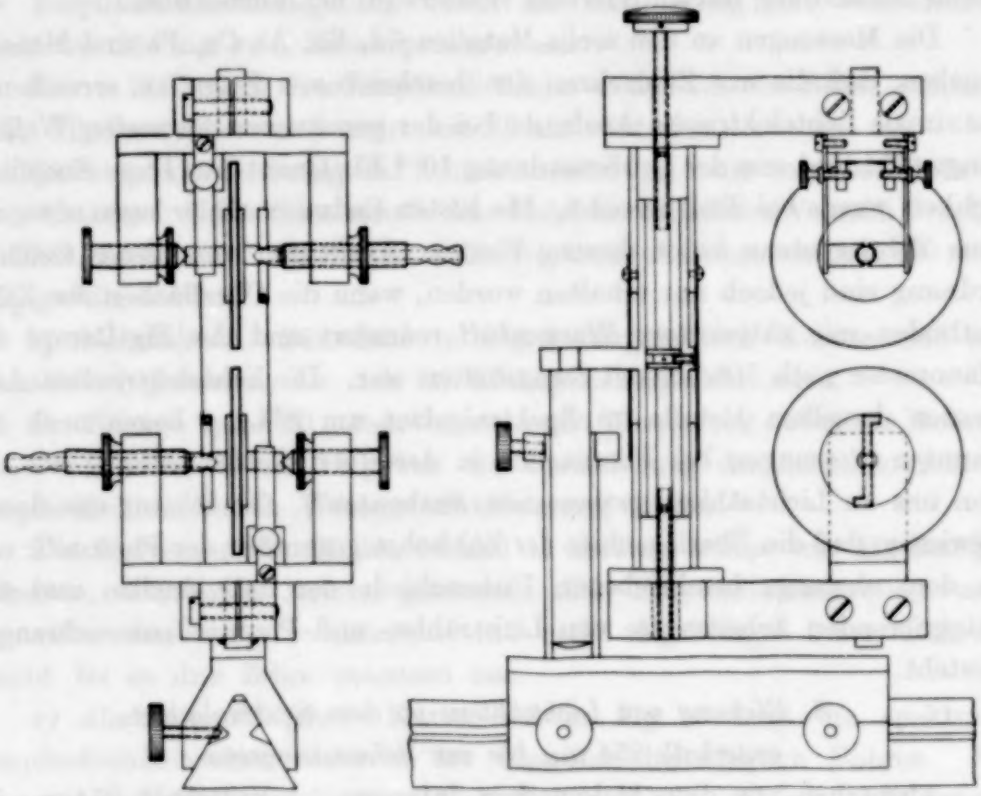


Fig. 14. Funkenstrecke mit rotierenden Scheibenelektroden. Antrieb durch Preßluftdüsen.

erforderlich. Es wurde daher zur Funkenstrecke gegriffen (Cd- und Al-Funken) die für langdauernde Zählrohrmessungen dadurch zu einer konstant brennenden Lichtquelle gestaltet werden konnte, daß die Elektroden aus rotierenden Scheiben bestehen, welche mit Hilfe von Preßluftdüsen in sehr hohe Umdrehungszahlen versetzt werden (Fig. 14). Dadurch wird die Elektrodenbrennfläche gegenüber üblichen Funkenstrecken etwa 1000mal vergrößert. Das gewährleistet einerseits selbst bei höherer Energie ein langsameres Abbrennen der Elektroden, andererseits wird aber das Flackern der Funken erheblich unterdrückt[1]).

[1]) Funkenstrecken mit rotierenden Elektroden sind bereits von W. T. Bovie und G. B. Harrison angewandt worden; siehe W. T. Bovie, Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 1027, 1923; G. B. Harrison, Phys. Rev. (S. 2) **24**, 469, 1924.

Die betriebsfertige Zusammensetzung des Lichtzählrohres im Hochvakuum und seine Bedampfung mit der lichtaktiven Schicht ermöglicht sich dadurch, daß sämtliche Teile (Zählkathode, Zähldraht, Wolframschiffchen zur Metallverdampfung usw.) in einen großen außen verzinnten Kupfertopf eingebaut wurden, welcher oben einen Planschliff trägt und durch eine Glasschliffplatte vakuumdicht verschlossen werden kann[1]). Fig. 15.

Sämtliche eingebauten Teile sind durch Schliffeinführung von außen bedienbar. Fig. 15 läßt die Einzelteile deutlich erkennen. In der rechten Vorheizkammer für die zu verdampfenden Metalle befindet sich das herausgeschwenkte Wolframschiffchen, in der linken, der Zählkammer, sieht man in der Mitte das eigentliche Zählrohr mit Einstrahlöffnung, von links eingeschwenkt den Zähldraht, unter ihm halb verdeckt eine drehbare Quarzpfanne mit Kontakt zum Ausglühen des Zähldrahtes und eine schwenkbare Blende zum Abdecken der Zählrohröffnungen während der Metallbedampfung. Der schädliche Hg-Dampfdruck im Zählrohr wird durch Anwendung von Pirani-Manometer und Gaedes Molvakuummeter vollkommen vermieden. Das Eichlicht gelangt durch einen Schliffeinsatz in der Mitte der Deckplatte durch ein Quarz- bzw. Flußspatfenster in die Zählkammer. Der Schliffeinsatz ermöglicht es, später einen Schumann-Spektrographen unmittelbar auf den Zähltopf zu setzen und die Untersuchungen der lichtelektrischen Eigenschaften von Zählrohren auch auf das Schumann-Gebiet ausdehnen zu können.

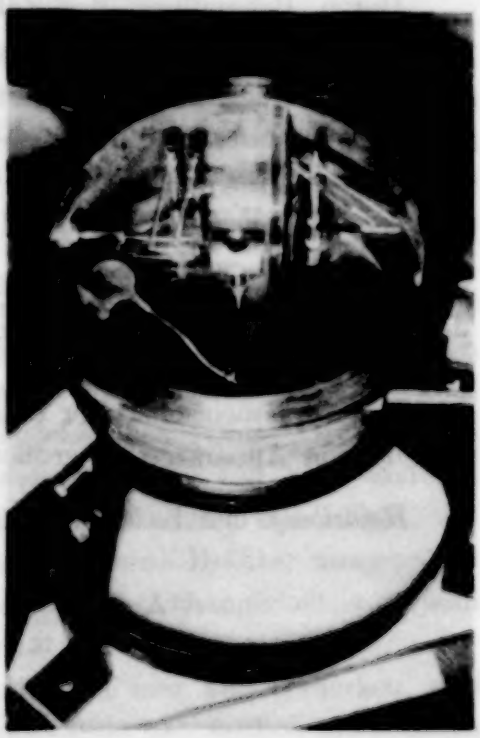


Fig. 15.
Lichtzählrohr im Vakuumtopf. Wolframschiffchen, Zähldraht usw. schwenkbar angeordnet, um Vorbereitung und Zusammenbau des Zählers im Hochvakuum zu ermöglichen.

[1]) Der Topf wurde uns von der Fa. Friedrich Morsch, Heidelberg, gebaut. Alle anderen Teile der Apparatur sind in der institutseigenen Werkstatt unter Leitung von Herrn A. Gundermann angefertigt.

Die Messungen an dieser neuen Anordnung sind bereits im Gange. Über die Ergebnisse dieser weiteren Untersuchungen wird demnächst ausführlich berichtet.

Zusammenfassung.

Die lichtelektrischen Ausbeuten an Zählrohren aus Zink, Cadmium, Aluminium, Kupfer und Eisen wurden in Übereinstimmung mit den bisher an Photozellen gleicher Metalle gemessenen Ausbeuten gefunden.

Messingzählrohre zeigen im wesentlichen die elektrischen Eigenschaften des legierten Zinks.

Durch Behandlung der Zählkathoden mit aktiviertem Wasserstoff konnte die lichtelektrische Ausbeute an den leicht oxydierbaren Metallen im Gebiet um 254 mμ um zwei Zehnerpotenzen gesteigert werden.

Eine neue Anordnung zur Eichung beliebiger lichtempfindlicher Zählkathoden bis herab zur Schumanngrenze wird beschrieben.

Herrn Prof. Dr. K. W. Haußer, dem verstorbenen Leiter des Institutes, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternommen habe, verdanke ich eine vielseitige Förderung und stete Unterstützung der Untersuchungen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Überlassung von Apparaten zu großem Dank verpflichtet.

Heidelberg, den 1. März 1935.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

Gasentladungen in der Nebelkammer.

Von **H. Raether** in München.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1935.)

Es werden die Ionisierungsvorgänge, die beim Anlegen von Stoßspannungen an Drähten und Spitzen in verschiedenen Gasen (H_2, N_2, Luft, CO_2) entstehen, in der Nebelkammer sichtbar gemacht.

Da man in einer Nebelkammer das Vorhandensein weniger Ionen und ihre räumliche Anordnung beobachten kann, schien es interessant, mit dieser Methode die Ionisierungsvorgänge zu untersuchen, die beim Anlegen von Spannungen zwischen zwei Elektroden in der Kammer entstehen. Da durch die Kondensation die Ionen fixiert werden, hat man die Möglichkeit, die räumliche Entwicklung einer Entladung zu untersuchen, z. B. ob sie kanalförmig oder in breiter Front von einer Elektrode zur anderen fortschreitet, in Abhängigkeit von der Zeitdauer der angelegten Spannung. Man erhält also den Zustand der Entladung festgehalten, wie er nach Ablauf der Stoßzeit sich entwickelt hat. Diese Anwendungsmöglichkeit der Nebelkammer ist inzwischen auch von zwei anderen Autoren[1]) mitgeteilt worden. Die folgende Mitteilung soll zeigen, wie bereits bei einfacher Versuchsanordnung (Spitzen, Drähte) ausgeprägte Entladungsfiguren entstehen, die eine deutliche Abhängigkeit von dem verwendeten Füllgas und von der Polarität aufweisen.

Zur Ausführung der Versuche möchte ich hier nur bemerken, daß in die Nebelkammer, die metallische Seitenwände hat, seitlich sowie durch den Glasdeckel je eine Elektrode eingeführt ist, an welche die Stoßspannung nach der Expansion gelegt wird. Als Stoßentladung wurde vorerst die Entladung eines Kondensators (2000 cm) gewählt (steile Stirn, schnell abfallender Rücken), welche auf die durch den Glasdeckel geführte Elektrode gegeben wurde. Da zu den Elektroden ein Widerstand (20000 Ω) parallel lag, klang die Entladung mit einer Zeitkonstanten von $4 \cdot 10^{-5}$ sec ab. Photographiert wurde durch den Glasdeckel, wozu die Beleuchtung durch ein Fenster in der Seitenwand der Kammer von einer Bogenlampe (60 bis 70 Amp.) geliefert wurde.

[1]) C. D. Bradley u. L. B. Snoddy, Phys. Rev. **45**, 432, 1934; H. Kroemer, Arch. f. Elektrot. **28**, 703, 1934.

Ausführlicher wurde die Anordnung Spitze—Platte untersucht. Dazu wurde an einen dünnen Kupferdraht eine Kugel ($r = 0{,}017$ cm)

Fig. 1. Entladung in Luft, die beim Anlegen einer positiven Stoßspannung ($4 \cdot 10^{-5}$ sec Stoßzeit, 8 kV) an eine Spitze, gegenüber einer Platte, entsteht.

Fig. 2. Die Spitze erhält eine negative Spannung von 16 kV (Luft).

angeschmolzen und in 1,5 cm Abstand einer Platte gegenübergestellt. Beim Anlegen von Stoßspannungen schießen zwischen 6 bis 7 kV strahlen-

Fig. 3. Negative Entladung an zwei Spitzen (8,2 kV), von denen eine in der Nähe einer Gegenelektrode liegt, zu welcher kurz vor dem Durchschlag aus der negativen Wolke ein strahlenförmiges Gebilde schießt (Luft).

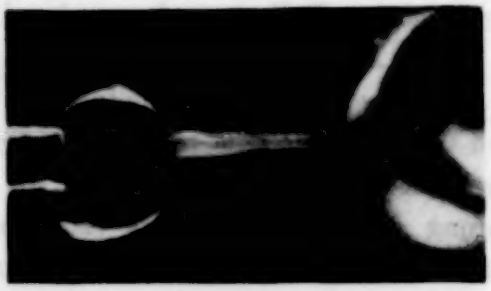


Fig. 4. Negative Entladung an einem Drahtring gegenüber einer Kugel. Kurz vor dem Durchschlag (16,4 kV). Auch hier geht vom Draht plötzlich ein solcher Doppelstrahl zur Kugel (Luft).

förmig, ungefähr dem Verlauf der Kraftlinien entsprechend, Kanäle von mindestens 10 bis 20 mm Länge aus der positiven Spitze (Fig. 1).

Sie sind auffallend gerade und spalten sich unterwegs öfters. Die Tropfendichte ist so stark, daß z. B. bei 8 kV einige Zeit nach der Expansion die ganze Kammer von Nebel erfüllt ist. Mit steigender Spannung wächst die Zahl der Kanäle, ihre Tropfendichte, sowie ihre Länge, bis sie die Gegenelektrode erreichen, der Durchschlag aber setzt erst ein, wenn die Leitfähigkeit eines der Kanäle genügend groß ist. Hat der Durchschlag eingesetzt, so ist die Kammer von einem außerordentlich dichten und feinen Nebel erfüllt. Bei negativer Spitze bilden sich bei etwa 7,5 kV wenige Tropfen um die Spitze, die mit zunehmender Spannung eine dichte Wolke bilden, in der einzelne Sektoren scharf voneinander getrennt, nach außen diffuser werdend, zu erkennen sind (Fig. 2). Ihre Ausdehnung nimmt mit wachsender Spannung zu und führt mit Erreichen der Gegenelektrode zum Durchschlag. Bei der Anordnung Draht—Kugel und Spitze—Kugel dagegen nimmt mit steigender Spannung die negative Figur nicht so stark an Ausdehnung zu. Knapp vor dem Durchschlag schießt dann ein kanalförmiges Gebilde aus der negativen Wolke an die Gegenelektrode, von auffallender Ähnlichkeit in beiden Fällen, wie die Fig. 3 und 4 zeigen.

Die Aufnahmen an der Anordnung Draht—Platte zeigen die gleichen Entladungsformen, deren Ähnlichkeit mit den sogenannten Lichtenbergschen Figuren auffallend ist (Fig. 5).

Fig. 5. Positive Entladung von einem Draht gegen eine Platte (7,6 kV, Luft). Die negative Entladung ist viel weniger ausgedehnt und besteht aus kleinen Wolken von wenigen Millimetern Breite, die den Draht umsäumen (Luft).

Mit der Anordnung Spitze—Platte wurden die gleichen Versuche in den Gasen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure wiederholt, da in diesen sowohl die Ionenbeweglichkeiten wie auch die Ionisierungszahlen α und β (Zahl der Ionenpaare, die von einem Elektron bzw. von einem Ion dieses Gases auf 1 cm Weg bei 1 mm Hg gebildet werden) stark variieren.

Wasserstoff. Bei positiver Spitze beginnen bei 6,5 kV kleine Tröpfchen, die sich mit zunehmender Spannung etwas vermehren, bei 7,5 kV entsteht eine dichtere Wolke mit einer Struktur, wie sie Fig. 6 bei 11,5 kV zeigt. Es treten hier keine dünnen Kanäle mehr auf, sondern breite Arme, die fast dem Aussehen der negativen Figur in Luft nahekommen. Die negative Figur beginnt ebenfalls bei etwa 6 bis 7 kV mit einer etwas dichteren Wolke als bei entsprechenden Spannungen bei positiver Polarität und hat bei 15 kV

ein Aussehen, wie es Fig. 7 zeigt. Kurz vor dem Durchschlag (16 kV) teilt sich die kugelförmige Front und läßt den bereits sichtbaren Kanal bis an die Gegenelektrode durch.

Stickstoff. Die positive Figur hat das gleiche Aussehen wie in Luft und beginnt bei 6,5 bis 7,5 kV. Die negative Figur ähnelt gleichfalls der in Luft und beginnt bei gleichen Spannungen, etwa 7 bis 7,5 kV.

Fig. 6. Entladung von einer positiven Spitze in Wasserstoff (11,5 kV). Die Aufnahme erfolgte etwas zu spät, so daß die Entladung sich bereits etwas von der Spitze entfernt hat.

Fig. 7. Negative Spitze in Wasserstoff (15 kV).

Kohlensäure. Bei positiver Spitze sieht man bei 10 bis 11 kV die ersten wenigen Tropfen, sehr unregelmäßig mit der Spannung. Bei 12,5 bis 13 kV entstehen plötzlich lange Kanäle, die bei 13 kV sehr regelmäßig einsetzen (Fig. 8). Diese laufen stark zickzackförmig wie ein Blitz; die Ionendichte des Kanals ist geringer als in Luft. Die negative Figur besteht überraschenderweise auch aus langen Kanälen, die bei etwa 13 kV ziemlich regelmäßig einsetzen (Fig. 9). Sie sind diffuser als die positiven Kanäle, dicker und mit kleinen Verdichtungen durchsetzt; die Länge der Kanäle ist auch schon bei niederen Spannungen so erheblich, daß sie die Gegenelektrode erreichen.

Vergleicht man die Aufnahmen der verschiedenen Gase, so fällt auf, daß bei Wasserstoff die negative Figur, abgesehen von der eigentümlichen Schichtung, fast strukturlos ist, die positive ebenfalls keine scharfen, sondern stark verbreiterte Kanäle zeigt. Die Kanalstruktur der negativen Wolke ist bei Stickstoff und Luft schon ausgeprägter, bei Kohlensäure entstehen bereits verhältnismäßig scharf voneinander getrennte Fäden. Desgleichen wird die positive Figur bei diesen Gasen gegenüber Wasserstoff schärfer begrenzt. Da nun in der Reihe dieser Gase die Beweglichkeit der Ladungsträger in feuchtem Gas von Wasserstoff bis Kohlensäure um eine Größenordnung abnimmt, ist es verständlich, daß die Wasserstoffionen mit ihrer

(gegen Luftionen etwa fünfmal) größeren Beweglichkeit unter dem Einfluß der Querfeldstärke, d. h. der einander abstoßenden elektrischen Kräfte stärker auseinanderdiffundieren und daher verwaschenere Figuren entstehen als in Luft. In Kohlensäure ist die Beweglichkeit nochmals halb so groß wie in Luft, so daß die Entladungen noch schärfer begrenzt sind, wie besonders an der negativen Figur zu erkennen ist. Es scheint somit der

Fig. 8.
Positive Spitze in Kohlensäure (16 kV).

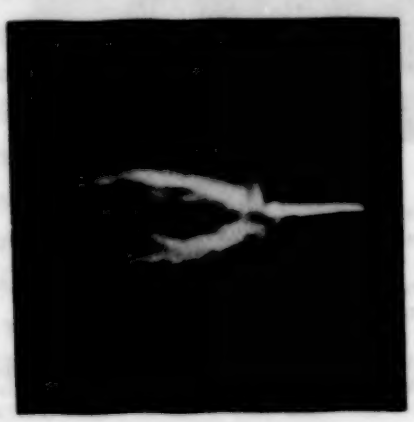


Fig. 9.
Negative Spitze in Kohlensäure (18 kV).

Beweglichkeit der Ionen für die räumliche Ausdehnung der Figur eine wichtige Rolle zuzukommen. Dieses geht auch daraus hervor, daß bei geringeren Anfangsdrucken als Atmosphärendruck die Kanäle der positiven Figur in Luft sich stark verbreitern. Inwieweit jedoch auch eine stärkere Raumladung in den Kanälen zu ihrer Verbreiterung beiträgt, soll in weiteren Versuchen mit einer für geringe Drucke eingerichteten Kammer festgestellt werden.

Das Auffälligste aber an diesen Entladungen ist ihre große Reichweite in das feldschwache Gebiet. Nimmt man z. B. Luft, Anfangsspannung 6 bis 7 kV, so sind zwar in der unmittelbaren Umgebung der kleinen Kugel ($r = 0{,}017$ cm) die Feldstärken so hoch (~ 350 kV/cm), daß α und β Werte haben, die eine starke Ionendichte verständlich machen. Aber in 1 bis 2 mm Abstand von der Spitze ist das aus der Elektrodenanordnung (ohne Raumladung) berechnete Feld so abgesunken, daß α und β Null sind, also ein Ionisierungsvorgang aus dem Spitzenbereich nicht hinausgetragen wird[1]).

[1]) Man könnte daran denken, daß die Ionen zwar in der unmittelbaren Umgebung der Spitze gebildet werden, aber in der Stoßzeit von $4 \cdot 10^{-5}$ sec herauswandern. Dann sind aber die verschiedenartigen Formen sowie die Länge der Entladungen unverständlich.

Es muß also das Feld an der Spitze durch Raumladungsbildung so aufgeteilt werden, daß die Ionisierung des Gases in das feldschwache Gebiet herausgeleitet wird. Als ein gutes Beispiel hierfür möchte ich Fig. 10 anführen, wo eine Spitze zwei Spitzen gegenübergestellt ist und in deren Mitte weist. Bei positiver Spitze schießt aus ihr ein Kanal, der auf die Mitte der Gegenspitzen zielt. Mit zunehmender Spannung wird dieser länger und gabelt sich öfters, bald am Anfang, bald erst auf Höhe der Gegenspitzen und schickt je einen Kanal nach je einer Spitze. Bei höherer Spannung findet diese Teilung bereits an der Metallspitze statt. Dies möchte ich so deuten, daß bei Annäherung des Kanals an die Gegenspitzen das Feld an der Kanalspitze höher wird, bis es ausreicht, um ihn aufzuteilen.

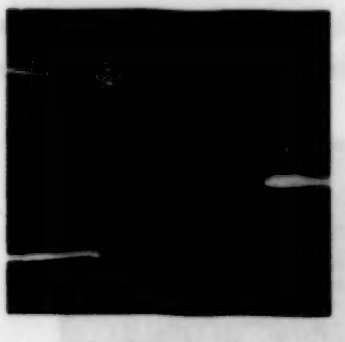


Fig. 10. Eine positive Spitze gegenüber zwei negativen. Der Kanal aus der positiven Spitze teilt sich auf der Höhe der Gegenspitzen und schickt je einen Arm nach je einer Spitze. Die Aufnahme geschah etwas zu spät, so daß die Entladung bereits etwas weggewandert ist (Luft).

Die Ausbreitung und der Lauf der Kanäle wird wesentlich durch den Verlauf des elektrostatischen Feldes bestimmt. Wird z. B. eine positive Spitze einer Kugel gegenübergestellt und die Spannung so gewählt, daß die Kanäle aus der Spitze die Kugel erreichen, so krümmen sich diese bei Annäherung an die Kugel entsprechend dem Felde in ihrer Umgebung. Am auffälligsten ist die Führung durch das Feld bei der Anordnung Spitze—Spitze, von denen eine Spitze (1) durch den Glasdeckel, die andere (2) durch die seitliche Metallwand in die Kammer geführt ist. Bei positiver (1) entsteht ein Strahl von Kanälen (Fig. 11), bei positiver (2) geht nur ein Kanal in der Verbindungslinie von (1, 2) von (2) nach (1) (Fig. 12). Diese Verschiedenheit rührt nicht von den Spitzen her, da diese ausgewechselt die gleiche Erscheinung gaben, sondern von dem Kraftlinienverlauf. Denn bei (1) positiv laufen die Kraftlinien von (1) außer nach der Gegenspitze noch nach dem Boden und den metallischen Seitenwänden der Kammer, was bei (2) positiv nicht der Fall ist.

Die Einleitung des Entladungsvorganges muß natürlich durch einen schon vorhandenen Ladungsträger geschehen. Da ein solcher beim Anlegen der Spannung innerhalb der Stoßzeit in der unmittelbaren Nähe der Spitze sich bereit halten muß, kommen zufällig vorhandene Ionen nicht in Frage, da deren Dichte so groß sein müßte, daß sie bei jeder Expansion zu bemerken wären. Bei der Spitze als Kathode ist aber die Ablösung von Elektronen durch kalte Entladung wahrscheinlich, da die Feldstärken sehr hoch

sind. Dagegen bleibt bei positiver Polarität nur die Annahme übrig, daß durch die hohe Feldstärke an der Oberfläche adsorbierte Ionen losgerissen werden[1]).

Aus obigem läßt sich sagen, daß die Führung des Ionisierungsvorganges durch den Feldverlauf bestimmt wird. Der Ionisierungsvorgang selbst

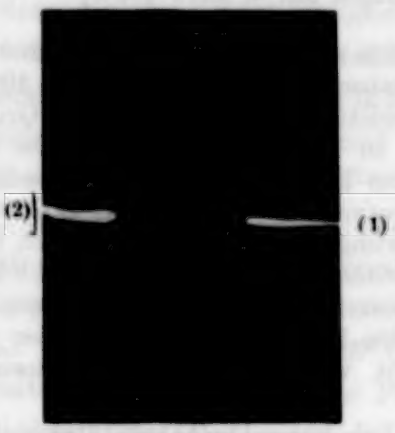


Fig. 11. Spitze gegen Spitze (Luft). Spitze (1) positiv.

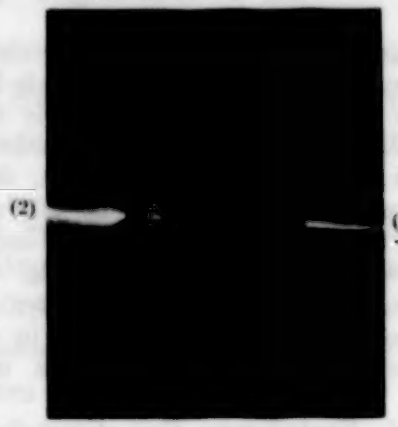


Fig. 12. Wie Fig. 11. Spitze (2) positiv. Die Aufnahme geschah etwas zu spät, so daß die Entladung sich von der Elektrode schon etwas entfernt hat.

scheint sich bevorzugt in engen Gebieten aus dem Spitzenbereich in den feldschwachen Zwischenraum fortzupflanzen, wobei der Mechanismus dieser Ausbreitung noch unbekannt ist. Die Struktur der Entladungsfiguren in den verschiedenen Gasen läßt sich in groben Zügen durch die verschiedene Ionenbeweglichkeit erklären, wobei aber andere Faktoren, wie verschiedene Ionisierungszahlen α und β und damit verschiedene Ladungsdichten noch eine wichtige Rolle spielen können und sicher für die Polaritätsunterschiede der Figuren maßgebend sind. Zur Klärung dieser Fragen sind jedoch die Ergebnisse weiterer Versuche notwendig.

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. O. Schumann, in dessen Institut diese Versuche durchgeführt werden, danke ich bestens für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat in dankenswerter Weise die Hilfsmittel zu dieser Untersuchung bereitgestellt.

München, den 1. März 1935.

[1]) Vgl. auch K. Buß u. K. Masch, Arch. f. Elektrot. **25**, 744, 1931.

Die zeitliche Ausbildung der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes im elektrischen Felde.

Von **Hans Goedecke** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1935.)

Es wird eine Anordnung beschrieben, die den zeitlichen Entladungs- und Aufladungsverlauf eines Seignettesalz-Kondensators bis zu Zeiten von $3 \cdot 10^{-7}$ sec hinab zu messen gestattet. Die Charakteristiken zeigen, daß drei Gruppen von Ladungsträgern zeitlich nacheinander in Wirksamkeit treten. Die erste, schon unter 10^{-6} sec vorhanden, dürfte eine Elektronenpolarisation bedeuten. Die zweite, zwischen 10^{-6} bis 10^{-4} sec dominierend, entspricht allem Anschein nach einer Polarisation durch Ionenwanderung. Nach 10^{-4} sec endlich treten die Dipolgruppen in Erscheinung, die in erster Linie für die hohe Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes verantwortlich sind. — Aufnahmen von Kathodenstrahloszillogrammen, in denen die Ladung als Funktion der Feldstärke bei höheren Frequenzen untersucht wird, bestätigen die Resultate.

1. Einleitung. Seit die außerordentlich hohe Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes (Kalium-Natriumsalz der Rechtsweinsäure

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOK} \\ | \\ \mathrm{H{-}C{-}OH} \\ | \\ \mathrm{HO{-}C{-}H} \\ | \\ \mathrm{COONa} \end{array} + 4\,\mathrm{H_2O})$$

bekannt wurde, ist das dielektrische Verhalten dieses Salzes in zahlreichen Arbeiten behandelt worden. Das Ergebnis der Untersuchungen, soweit diese für die vorliegenden Ausführungen von Interesse sind, ist folgendes: Beim Seignettesalz, welches in der rhombisch bisphenoidischen Klasse mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}832:1:0{,}430$ kristallisiert, tritt für äußere Felder, welche die Richtung der kristallographischen a-Achse haben, im Temperaturgebiet zwischen -20^0 und $+25^0$ C eine sehr große Polarisierbarkeit auf, die begleitet wird von einer Hysterese der Polarisation und einem Sättigungseffekt für Felder über 220 Volt/cm (die statische Dielektrizitätskonstante erreicht Werte von der Größe 20000 und mehr) [1]. Außerhalb dieses Temperaturgebietes sowie für Feldrichtungen, welche die a-Achse des Kristalles senkrecht schneiden, ist die Dielektrizitätskonstante von normaler Größe, und Hysterese und Sättigung sind nicht zu beobachten.

[1]) J. Valasek, Phys. Rev. **17**, 475, 1921; ebenda **19**, 478, 1922; ebenda **24**, 560, 1924; C. Saywer u. C. Tower, ebenda **35**, 269, 1930; G. Oplatka, Phys. ZS. **34**, 296, 1933.

Die anomalen dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes können erklärt werden durch die Annahme eines starken inneren Feldes, welches analog dem Weissschen Feld der ferromagnetischen Körper im Seignettesalz als elektrisches Feld zwischen den charakteristischen Temperaturen -20^0 und $+25^0$ C in Erscheinung tritt.

Diese Annahme wird gestützt:

1. durch den elektrokalorischen Effekt am oberen charakteristischen Temperaturpunkt $+25^0$ C. Er läßt in der gleichen Weise wie der magnetokalorische Effekt am Curiepunkt ferromagnetischer Körper einen Rückschluß auf ein inneres Feld zu[1]).

2. durch das dielektrische Verhalten des Seignettesalzes am oberen charakteristischen Temperaturpunkt. Entsprechend dem Anwachsen der Anfangspermeabilität ferromagnetischer Körper vor dem Curiepunkt wurde für das Seignettesalz vor $+25^0$ C ein besonders steiler Anstieg der Dielektrizitätskonstante für kleine Feldstärken festgestellt[2]).

3. durch die Untersuchung des Kerr-Effektes am Seignettesalz[3]).

4. durch die Existenz eines Sprunges der spezifischen Wärme des Seignettesalzes am oberen charakteristischen Temperaturpunkt[4]).

5. durch den Temperatureffekt des Reflexionsvermögens von Röntgenstrahlen[5]).

Um über die Natur der Ladungsträger, welche für die abnorm hohe Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes verantwortlich sind, Aufschluß zu erhalten, wurde das Verhalten des Seignettesalzes im hochfrequenten Wechselfeld von verschiedenen Autoren untersucht. Nach dem Bekanntwerden der dielektrischen Anomalien des Seignettesalzes war es zuerst Frayne[6]), der sich mit der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes von der Frequenz eines angelegten Wechselfeldes befaßte. Frayne arbeitete mit einer Substitutionsmethode. Er brachte einen Schwingungskreis, der aus einer veränderlichen Selbstinduktion und einem Seignettesalz-Kondensator bestand, mit einem lose gekoppelten Meßsender in Resonanz und ersetzte dann den Seignettesalz-Kondensator durch einen

---

[1]) P. Kobeko u. J. Kurtschatow, ZS. f. Phys. **66**, 192, 1930. — [2]) R. Schulwas-Sorokin, ebenda **77**, 541, 1932; B. u. J. Kurtschatow, Phys. ZS. Sow. Union **3**, 321, 1933. — [3]) H. Müller, Phys. Rev. **40**, 1051, 1932; **44**, 854, 1933. — [4]) P. Kobeko u. J. Nelidow, Phys. ZS. Sow. Union **1**, 382, 1932. — [5]) H. Staub, Helv. Phys. Acta **7**, 480, 1934; zu Anmerkungen [1]) bis [5]), vgl. auch C. Saywer u. C. Tower, Phys. Rev. **35**, 269, 1930; B. Kurtschatow u. M. Eremejew, Phys. ZS. Sow. Union **1**, 140, 1932; H. Staub, Helv. Phys. Acta **7**, 3, 1934. — [6]) J. Frayne, Phys. Rev. **21**, 348, 1923.

Meßkondensator. Die von Frayne mit dieser Methode gefundene Kurve, welche die Dielektrizitätskonstante bei 0° C als Funktion der Frequenz zeigt, hat folgenden Verlauf: In der Nähe von 8000 Hz wird eine Dispersion der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes angedeutet. Die Dielektrizitätskonstante fällt hier, von größeren Werten kommend, auf $\varepsilon = 120$ ab. Dieser Wert der Dielektrizitätskonstante bleibt bis zu der Frequenz 40000 Hz erhalten. Es schließt sich ein breites Frequenzgebiet an, welches durch die piezoelektrische Grund- und Oberschwingung der Kristallplatte vollkommen gestört ist und bis zu 350000 Hz reicht. Oberhalb dieses Störgebietes beträgt die Dielektrizitätskonstante nur noch $\varepsilon = 70$, so daß man in dem gestörten Frequenzgebiet ebenfalls eine Dispersion der Dielektrizitätskonstante annehmen muß.

Im Gegensatz zu dem von Frayne angedeuteten Dispersionsgebiet bei 8000 Hz steht das Ergebnis einer Untersuchung von Kobeko und Kurtschatow[1]). Diese Autoren fanden, daß die hohe statische Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes bis zu Frequenzen von 20000 Hz erhalten bleibt; darüber hinaus wurde ihre Untersuchung indes nicht ausgedehnt.

Im Anschluß an diese beiden Untersuchungen wurde durch Errera[2]) eine Wiederholung der Wechselstrommessungen in einem umfassenden Frequenzgebiet durchgeführt. Sie brachte aber keine befriedigende Klärung des Verhaltens des Seignettesalzes, da sich wiederum erhebliche Störungen durch piezoelektrische Schwingungen bemerkbar machten. Errera arbeitete mit einer Nernstbrücke und fand in dem von ihm untersuchten Frequenzintervall eine ausgeprägte Störstelle, die sich von 10000 Hz bis zu 150000 Hz hinzog. Oberhalb dieser Störstelle war die Dielektrizitätskonstante kleiner als unterhalb, so daß lediglich die Existenz einer Dispersion der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes nachgewiesen, nicht aber der Verlauf dieser Dispersion angegeben werden konnte. Von Busch[3]) wurde nachgewiesen, daß an der erwähnten Störstelle tatsächlich eine mechanische Eigenschwingung des Kristalles vorliegt, indem er zeigte, daß dieselbe für dickere Kristallplatten nach größeren Wellenlängen hin wandert. Die Kurven, die von Busch veröffentlicht wurden, zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die von Errera angegebenen, nur ist die Störstelle wesentlich schmaler. Sie umfaßt das Frequenzgebiet von 60000 bis 150000 Hz.

---

[1]) P. Kobeko u. J. Kurtschatow, ZS. f. Phys. **66**, 192, 1930. — [2]) J. Errera, Phys. ZS. **32**, 369, 1931. — [3]) G. Busch, Helv. Phys. Acta **6**, 315, 1933.

Die Tatsache, daß die Störungen piezoelektrischer Natur bei der Untersuchung der Dispersion der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes keine befriedigenden Ergebnisse zulassen, machte es wünschenswert, daß ein Verfahren ausgearbeitet wurde, welches eine lückenlose Darstellung ermöglicht, in welcher Weise die Ladungsträger im Seignettesalz Feldänderungen zeitlich zu folgen vermögen. Dem Verfasser wurde daher die Aufgabe gestellt, eine Apparatur zu entwickeln, welche den zeitlichen Entladungsverlauf eines Seignettesalz-Kondensators von $3 \cdot 10^{-7}$ sec nach Beginn der Entladung ab zu verfolgen gestattet. Mit dieser Apparatur sollte anschließend der Entladungsverlauf eines Seignettesalz-Kondensators im Temperaturgebiet zwischen -20^0 und $+25^0$ C sowie unterhalb dieses Gebietes gemessen werden, um aus ihm Rückschlüsse auf die Natur der Ladungsträger und das dielektrische Verhalten dieses Salzes am unteren charakteristischen Temperaturpunkt zu ziehen. Über die Lösung dieser Aufgabe wird im folgenden berichtet.

II. Untersuchungsmethode und Versuchsanordnung. Das Prinzip der Untersuchungsmethode soll an Fig. 1 erläutert werden: Der Seignettesalz-Kondensator C wird über die Wippe W_1 durch die Spannungsquelle B_1 auf

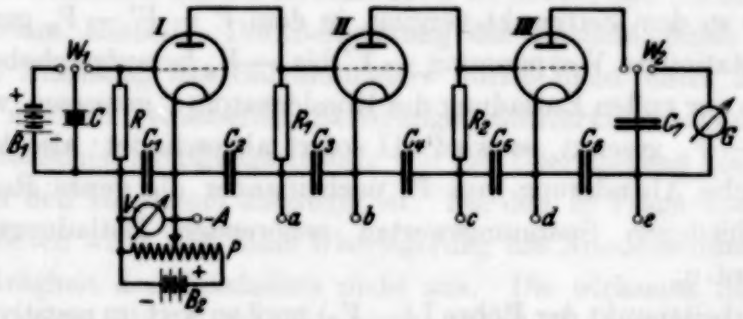


Fig. 1. Röhre I: RES 164 d (Schirmgitterspannung 225 Volt, Gittervorspannung -47 Volt). Röhre II: REN 1821. Röhre III: RE 034. C_1 bis $C_6 = 1\ \mu$F. $C_7 = 0{,}1\ \mu$F. $R_1 = R_2 = 10^4$ Ohm.

Betriebsspannungen gegenüber $-A$:

a	b	c	d	e
+ 225	+ 150	+ 320	+ 300	+ 400 Volt

die Spannung V_0 aufgeladen. Durch Umlegen der Wippe W_1 erfolgt die Entladung des Seignettesalz-Kondensators C über den induktionsfreien Dralowidwiderstand R. Die Spannung V über diesem Widerstand in Abhängigkeit von der Entladungszeit t wird gesucht. Sie läßt sich mittels der angeschalteten Röhrenanordnung und mit Hilfe des ballistischen Galvanometers G auf folgende Weise finden: Der Widerstand R liegt im Gittereingang eines Dreiröhren-Widerstandsverstärkers; durch die Batterie B_2

und mittels des Potentiometers P wird eine wählbare negative Gittervorspannung $-V'$ über dem Kondensator C_1 vorgegeben. Die Betriebsspannungen der Röhre sind so gewählt, daß im Ruhezustand die Röhre II über R_2 einen hinreichenden Spannungsabfall erzeugt, um die Endröhre III zu blockieren.

Tritt zu der stationären Gittervorspannung $-V'$ noch ein positiv gerichteter Spannungsabfall V über R hinzu, so wird von einer bestimmten Gitterspannung $V-V'=-V_g$ ab der Strom durch I so gesteigert, und durch II entsprechend gedrosselt, daß der Anodenstrom in III fließen kann. Es genügt, daß die Gitterspannung $V-V'$ den durch $-V_g$ festgelegten Arbeitspunkt auf der Kennlinie der Röhre I um 0,1 Volt überschreitet, um den Sättigungsstrom I_s der Röhre III hervorzurufen. Die Messung der Entladungscharakteristik erfolgt nun nach folgendem Prinzip: Durch Umschalten der Wippe W_1 auf Entladung über R wird die Blokkierung der Röhre III aufgehoben. Es fließt Sättigungsstrom auf den Meßkondensator C_7, bis die Gitterspannung $V-V'$ so weit ins Negative abgesunken ist (auf $-V_g$), daß III wieder gesperrt wird. Die auf C_7 gespeicherte Elektrizitätsmenge, die durch das Galvanometer G anschließend ballistisch gemessen wird, ist ein Maß für die Zeit, die vom Beginn der Entladung bis zu dem Zeitpunkt verging, in dem $V=V'-V_g$ geworden ist. Wird die stationäre Vorspannung $-V'$ bis $-V_g$ heraufgeschoben, so wird die Zeit bis zur vollen Entladung des Kondensators C gemessen, wird sie um V_0 unter $-V_g$ gesenkt, so wird III sofort abgeschaltet: also kann durch systematische Abänderung von V' nacheinander die ganze Reihe der zu den verschiedenen Spannungswerten gehörenden Entladungszeiten ermittelt werden.

Der Arbeitspunkt der Röhre I ($-V_g$) muß so weit im negativen Bereich der Kennlinie liegen, daß die Gitterspannung $V-V'$ keinen Gitterstrom hervorrufen kann; andernfalls fließt während der Entladung des Seignettesalz-Kondensators C ein Teil der Gesamtladung über den Weg Kathode —Gitter der Röhre I ab. Bei der Dimensionierung der Widerstände R_1 und R_2 muß berücksichtigt werden, daß einerseits mit der Anordnung noch sehr kleine Zeitintervalle gemessen werden sollen, andererseits der Verstärkungsgrad groß sein soll, damit die Blockierung der Röhre III bereits aufgehoben wird, wenn die Steuerspannung am Gitter der Röhre I den Arbeitspunkt der Kennlinie nur um den geringsten Betrag überschreitet. Die erste Forderung führt zu kleinen Werten der Widerstände R_1 und R_2, die zweite zu großen. In die vom Verfasser benutzte Apparatur waren induktionsfreie Widerstände von der Größe 10^4 Ohm eingebaut. Es konnte

noch ein Zeitintervall von der Größe $3 \cdot 10^{-7}$ sec gemessen werden, und ein Überschreiten des Arbeitspunktes der Kennlinie der Röhre I um 0,1 Volt genügte bereits, um die Blockierung der Röhre III aufzuheben und Sättigungsstrom hervorzurufen.

Bei dem Aufbau der Apparatur mußte besondere Sorgfalt auf die Isolation des Anodenkreises der Röhre III gelegt werden, um eine unerwünschte Aufladung des Kondensators C_7 und einen Strom durch das Galvanometer G zu vermeiden. Die spannungsführenden Teile dieses Kreises waren auf Bernstein montiert, und der Anodenanschluß der Röhre III nach Entfernung des Anodenstiftes zur Verbesserung der Isolation frei durch den Sockel herausgeführt worden. Die Spannungszuleitungen zu der Röhrenanordnung waren durch die Blockkondensatoren C_2 bis C_6 überbrückt und die Verbindungen im Innern des Verstärkers so kurz wie möglich gehalten. Die Empfindlichkeit der Anordnung wurde durch einen Regelwiderstand in der Heizleitung der Röhre III verändert. Für lange Entladungszeiten wurde die Kathode der Röhre III unterheizt. Dadurch konnte mit sehr kleinen Sättigungsströmen gearbeitet werden. Die eingestellten Heizströme wurden durch einen Kompensationsapparat mit sehr empfindlichem Nullinstrument kontrolliert, um die Gewähr dafür zu haben, daß die Sättigungsströme konstant blieben. Die Berechnung der Entladungszeit aus dem ballistischen Ausschlag des Galvanometers durfte nicht unter Zugrundelegung der statisch gemessenen Sättigungsstromstärke erfolgen, da die Größe des statischen Sättigungsstromes von der Überlagerung des Anodenstromes über den Heizstrom abhängig ist. Bei den in Frage kommenden Entladungszeiten wirkt sich diese Überlagerung des Anodenstromes infolge der Wärmeträgheit des Heizfadens nicht aus. Die wirksame Sättigungsstromstärke ist daher von einer anderen Größe als die statisch gemessene. Die Apparatur wurde deshalb besonders geeicht, indem an Stelle des Seignettesalz-Kondensators ein Luftkondensator bekannter Größe eingesetzt wurde[1]).

Da man es beim Seignettesalz mit einem Halbleiter zu tun hat — der Widerstand der verwendeten Kristallplatten war bei Zimmertemperatur von der Größenordnung 10^8 Ohm, bei tieferen Temperaturen sehr viel größer —, mußte dafür gesorgt werden, daß beim Umlegen der Wippe W_1

[1]) Den zeitlichen Ablauf eines Vorganges an dem Ladestrom eines Kondensators zu messen, ist an sich ein in der Physik altbekanntes Prinzip. In moderner Form ist es kürzlich zur Messung von Funkenverzögerungen verwendet worden durch M. Steenbeck u. R. Strigel, Archiv f. Elektrotechnik **26**, 831, 1932.

keine merklichen Spannungsverluste über dem Seignettesalz-Kondensator auftraten. Dies wurde erreicht durch eine kurze Umschaltzeit. Die Wippe W_1 wurde durch ein fallendes Gewicht in Tätigkeit gesetzt, wodurch die Umschaltzeit auf etwa 10^{-3} sec herabgesetzt wurde.

Eine Kontrolle, ob in dieser Umschaltzeit keine merklichen Spannungsverluste eingetreten waren, wurde vor jeder Messung ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Entladung des Seignettesalz-Kondensators C über einen sehr großen Widerstand R (Größenordnung 10^7 Ohm) vorgenommen und die Spannung V' (über C_1) ermittelt, bei welcher sich bei empfindlichster Einstellung der Röhrenanordnung (I_a möglichst groß) gerade noch ein ballistischer Ausschlag des Galvanometers G während der Entladung des Seignettesalz-Kondensators beobachten ließ. Der Spannungsverlust, der über dem Seignettesalz-Kondensator C während der Umschaltzeit entstanden war, betrug dann $V_0 - V' + V_g$. Er war für alle Temperaturen, bei denen der Entladungsverlauf des Seignettesalz-Kondensators gemessen wurde, vernachlässigbar klein.

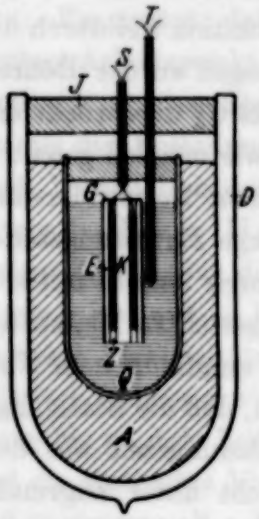


Fig. 2.
K = Kristallplatte.
E = Quecksilberelektroden.
G = Glasplatten.
Z = Zelluloidrahmen.
Q = Quecksilberbad.
A = Alkohol.
D = Dewargefäß.
I = Wärmeisolation.
S = Stromzuführungen.
T = Thermoelement.

Die zur Verwendung gelangenden Kristallplatten wurden mit einem nassen Faden aus einem großen Seignettesalz-Kristall herausgeschnitten und planparallel geschabt. Die Platten waren so orientiert, daß die Schnittflächen senkrecht zur a-Achse des Kristalles verliefen. Auf die Kristallplatten, welche die Abmessungen $3{,}5 \times 5{,}5 \times 0{,}5$ cm^3 aufwiesen, wurde von beiden Seiten ein Zelluloidrahmen mit den Innenabmessungen $2{,}5 \times 4{,}5$ cm^2 aufgesetzt (Fig. 2). Die Zelluloidrahmen wurden durch Glasplatten abgedeckt, so daß auf jeder Seite der Kristallplatte ein Zwischenraum entstand, der mit Quecksilber angefüllt wurde. In die so gebildeten Quecksilberelektroden tauchten Platinzuführungen ein. Das Ganze wurde durch eine Feder mit leichtem Druck zusammengehalten und tauchte in einer Glasröhre im Quecksilberbad unter. Zur Temperaturbestimmung befand sich in dem Quecksilberbad ein geschütztes Kupfer-Konstantan-Thermoelement. Die Glasröhre stand, umgeben von Alkohol, in einem Dewargefäß, welches zur Temperaturerniedrigung mit festem Kohlendioxyd beschickt wurde. Die beschriebene Anordnung wurde vor jeder Messung längere Zeit sich selbst

überlassen, damit sich im Innern des Quecksilberbades eine gleichmäßige Temperatur einstellte.

Um in einem Gebiet großer statischer Dielektrizitätskonstante zu arbeiten — die Polarisierbarkeit des Seignettesalzes ist bekanntlich stark feldabhängig und in den beiden Richtungen der a-Achse verschieden[1]) —, wurde bei den vorliegenden Untersuchungen ein Feld von 60 Volt/cm in der Richtung der größeren Polarisierbarkeit angelegt. Die Aufladezeit betrug in allen Fällen eine Sekunde. Die Größe des Entladungswiderstandes R richtete sich nach der Kapazität des Seignettesalz-Kondensators und nach dem Zeitintervall, in dem der Entladungsverlauf bestimmt werden sollte. Er betrug für kurze Entladungszeiten 10^4 Ohm, für lange Entladungszeiten 10^5 Ohm und $2 \cdot 10^6$ Ohm, je nach der Temperatur, bei der die Untersuchung vorgenommen wurde.

III. Ergebnisse der Untersuchung. Der Entladungsverlauf des Seignettesalz-Kondensators wurde mit der beschriebenen Apparatur zunächst bei Zimmertemperatur in einem Zeitintervall zwischen 10^{-5} und 10^{-3} sec untersucht, da in dem entsprechenden Frequenzintervall zwischen 10^5 und 10^3 Hz die von Frayne angedeutete Dispersion der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes zu erwarten ist.

Wie aus Fig. 3 hervorgeht, ist der Verlauf der Entladung in diesem Intervall sehr aufschlußreich. Die Kurve I stellt die Entladung des Seignettesalz-Kondensators über einen Widerstand $R = 1{,}03 \cdot 10^5$ Ohm ($V_0 = 30$ Volt) bei 18,5° C dar. Darüber ist zum Vergleich der berechnete Entladungsverlauf eines Kondensators eingezeichnet worden (Kurve II), dessen Dielektrikum keine Dispersion der Dielektrizitätskonstante zeigt, und dessen statische Kapazität von derselben Größe ist wie die des Seignettesalz-Kondensators. Die statische Kapazität betrug im vorliegenden Fall 0,02 μF. Aus dem schnellen Abfallen der Spannung des Seignettesalz-Kondensators (Fig. 3) wird ersichtlich, daß er zuerst als Kondensator kleiner Kapazität wirkt, und daß erst nach etwa 10^{-4} sec seine große Polarisationskapazität Ladung freigibt.

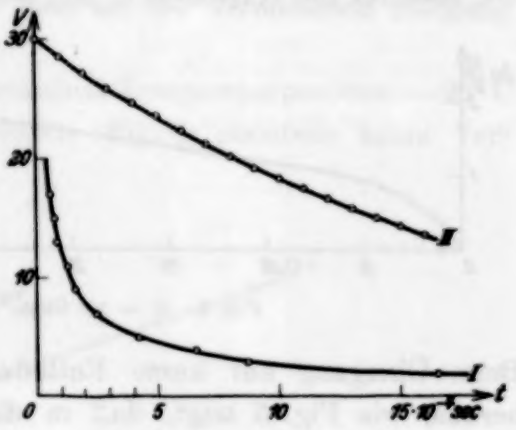


Fig. 3. $R = 1{,}03 \cdot 10^5$ Ohm.

[1]) R. David, Helv. Phys. Acta 7, 647, 1934.

Um die Abweichung des Entladungsverlaufes des Seignettesalz-Kondensators vom Exponentialgesetz noch deutlicher zu machen, sind in den folgenden Figuren die Entladungsvorgänge logarithmisch dargestellt.

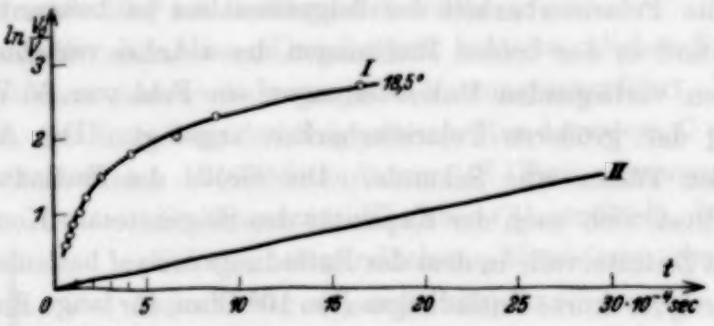


Fig. 4. $R = 1{,}03 \cdot 10^5$ Ohm.

Als Abszisse ist die Entladungszeit t und als Ordinate $\ln V_0/V$ gewählt, wobei wiederum V_0 die Ausgangsspannung und V die veränderliche Spannung über dem Entladungswiderstand R bedeuten. In Fig. 4 sind die Kurven der Fig. 3 in dieser Form aufgetragen. Die Entladungskurve II erscheint entsprechend dem Gesetz:

$$\ln \frac{V_0}{V} = \frac{t}{R \cdot C}$$

als gerade Linie, die durch den Nullpunkt geht und deren reziproke Steigung ein Maß für die Kapazität C ist. Die Entladungskurve I zeigt im Gegensatz hierzu in der Nähe von $t = 10^{-4}$ sec eine Richtungsänderung, die darauf hinweist, daß von dieser Stelle ab die Dielektrizitätskonstante, die den Entladungsverlauf bestimmt, größer wird.

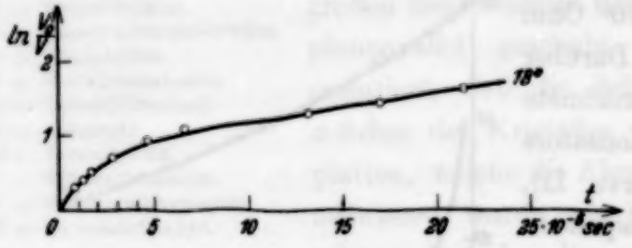


Fig. 5. $R = 10^4$ Ohm.

Beim Übergang auf kurze Entladungszeiten ($R = 10^4$ Ohm) stellt sich heraus, wie Fig. 5 zeigt, daß in diesem Zeitintervall bei Zimmertemperatur ebenfalls eine Richtungsänderung der logarithmisch aufgetragenen Entladungskurve zu finden ist. Dieser Befund stimmt mit der Untersuchung Fraynes überein, aus dessen Messungen auf zwei Dispersionsstellen der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes geschlossen werden kann.

Den Entladungsverlauf eines Seignettesalz-Kondensators, soweit er hier verfolgt wurde, bestimmen demnach drei Arten von Ladungsträgern.

Sie seien im folgenden der Einfachheit halber als Ladungsträger A, B und C bezeichnet. Die Ladungsträger A liefern eine Elektrizitätsmenge, die man aus dem Wert der anfänglichen Steigung der logarithmischen Entladungskurve ermitteln kann. Von $t \sim 10^{-6}$ sec ab beteiligen sich außer den Ladungsträgern A auch noch die Träger B an der Entladung, und nach $t \sim 10^{-4}$ sec kommen zu den Ladungsträgern A und B noch die Träger C hinzu.

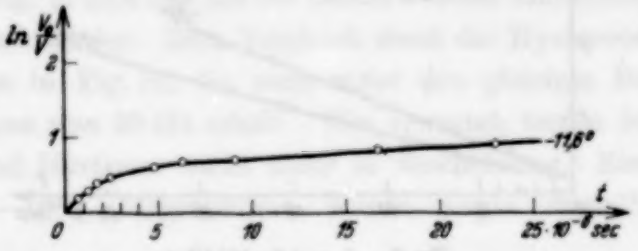


Fig. 6. $R = 10^4$ Ohm.

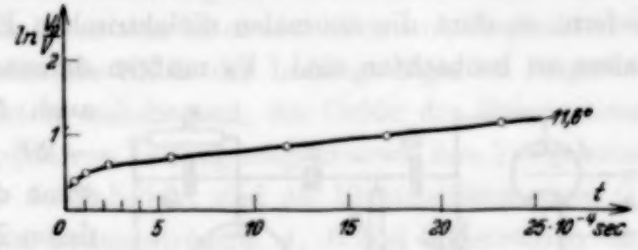


Fig. 7. $R = 1{,}03 \cdot 10^5$ Ohm.

Es ist von Interesse, den Einfluß einer Temperaturänderung auf diese drei Gruppen von Ladungsträgern zu untersuchen. Der Übergang zu tiefen Temperaturen im Temperaturgebiet zwischen -20^0 und $+25^0$ C hat, wie Fig. 6 und 7 zeigen, keine Veränderung des Charakters der Entladungskurve im Gefolge. Lediglich die Dielektrizitätskonstante ist temperaturabhängig, wie man an der veränderten Steigung der Entladungskurven erkennen kann.

Das Unterschreiten des charakteristischen Temperaturpunktes -20^0 C bringt im Gebiet kurzer Entladungszeiten (Fig. 8) ebenfalls keine Ver-

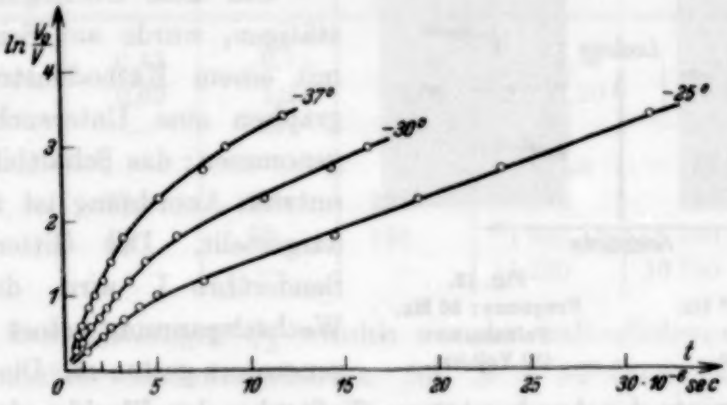


Fig. 8. $R = 10^4$ Ohm.

änderung der Form der Entladungskurven, dagegen zeigen die Entladungskurven im Gebiet der langen Entladungszeiten unterhalb von -20^0 C

(Fig. 9) einen vollkommen geradlinigen Verlauf, der darauf hinweist, daß in diesem Temperaturgebiet die Ladungsträger C die Fähigkeit verlieren, einen Beitrag zur Gesamtpolarisation des Seignettesalzes zu liefern. Diese Tatsache legt die Schlußfolgerung nahe, daß die Ladungsträger C für die Sättigungserscheinung und die Hysterese der Polarisation des Seignettesalzes verantwortlich sind, da sie nur in dem Temperaturgebiet einen Polarisationsbeitrag liefern, in dem die anomalen dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes zu beobachten sind. Es müßten demnach Sättigung und Hysterese auch für Temperaturen zwischen -20^0 und $+25^0$ C verschwinden, wenn der Kristall Wechselfeldern, deren Frequenzen kleiner als etwa 10^4 Hz sind, ausgesetzt wird, denn bei diesen Frequenzen vermögen die Ladungsträger C, wie die vorliegenden Untersuchungen gezeigt haben, den Feldänderungen nicht mehr zu folgen.

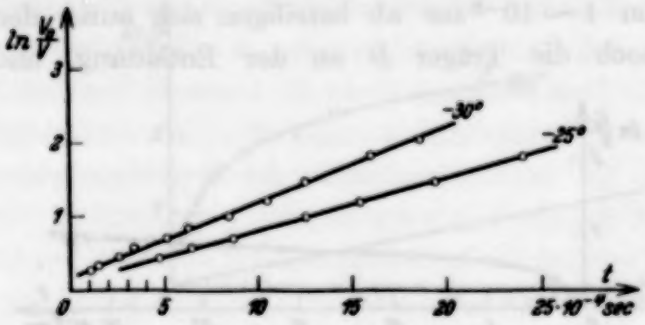


Fig. 9. $R = 1{,}9 \cdot 10^6$ Ohm.

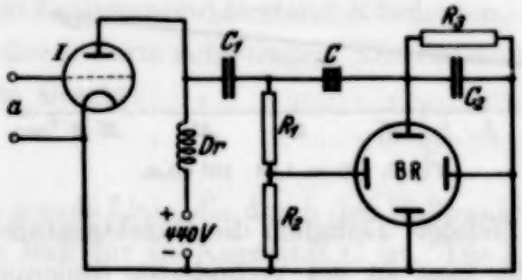


Fig. 10. Röhre I: RV 218. $C_1 = 2\ \mu$F. $C_2 = 0{,}01\ \mu$F für 10^5 Hz (0,1 μF für 50 Hz). $R_1 = 10^5$ Ohm. $R_2 = 2 \cdot 10^4$ Ohm für 10^5 Hz (10^4 Ohm für 50 Hz). $R_3 = 2 \cdot 10^6$ Ohm.

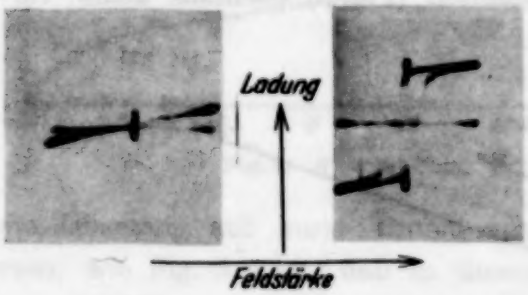


Fig. 11. Frequenz: 10^5 Hz. Feldstärke: 300 Volt/cm.

Fig. 12. Frequenz: 50 Hz. Feldstärke: 450 Volt/cm.

Um diese Überlegung zu bestätigen, wurde am Seignettesalz mit einem Kathodenstrahloszillographen eine Untersuchung vorgenommen; das Schaltbild der benutzten Anordnung ist in Fig. 10 dargestellt. Das Gitter a einer Senderöhre I wird durch die Wechselspannung eines Röhrengenerators gesteuert. Die Wechselstromkomponente des Anodenstromes fließt über den Blockkondensator C_1 durch die Stromzweige R_1, R_2 sowie C, C_2. Die Braunsche Röhre BR ist nach Sawyer und Tower [1]) so geschaltet, daß die Wechselspannung

[1]) C. Saywer u. C. Tower, Phys. Rev. **35**, 269, 1930.

an den horizontalen Ablenkplatten der Gesamtspannung, die Wechselspannung an den vertikalen Ablenkplatten der Ladung des Seignettesalz-Kondensators C proportional sind.

Die Abhängigkeit der Ladung des Seignettesalz-Kondensators von der Feldstärke wurde bei Zimmertemperatur (18° C) untersucht. Die Frequenz betrug 10^5 Hz. Fig. 11 gibt das mit der beschriebenen Anordnung aufgenommene Oszillogramm wieder. Zum Vergleich dient die Hysteresisschleife des Seignettesalzes in Fig. 12, die man unter den gleichen Bedingungen für eine Frequenz von 50 Hz erhält. Wie erwartet, treten bei 10^5 Wechseln Sättigung und Hysterese nicht mehr in Erscheinung. Eine Untersuchung, die bei $-12°$ C vorgenommen wurde, zeigte dasselbe Ergebnis.

IV. Diskussion. Im Zusammenhang mit den beschriebenen Untersuchungen am Seignettesalz ist es von Interesse, nach Anhaltspunkten zu suchen, die eine Aussage über die Natur der Ladungsträger im Seignettesalz ermöglichen. Dafür ist es naheliegend, die Größe der Polarisationsbeiträge der einzelnen Gruppen von Ladungsträgern sowie ihre Temperaturabhängigkeit zu verfolgen. In Tabelle 1 sind die Elektrizitätsmengen Q_A, Q_{AB} und Q_{ABC}, die von den Ladungsträgern A, B und C herrühren und während der Entladung über den Widerstand R abfließen, zusammengestellt. Unter diesen stehen die aus den Ladungsmengen Q_A, Q_B und Q_C berechneten Werte der Dielektrizitätskonstanten ε_A, ε_B und ε_C.

Tabelle 1. Ladungsmengen in 10^{-8} Amp. sec und Dielektrizitätskonstanten.

T	$-37°$ C	$-30°$ C	$-25°$ C	$-11{,}6°$ C	$+8{,}7°$ C	$+18°$ C
Q_A	0,45	0,75	1,32	1,38	0,54	0,90
Q_{AB}	0,69	1,21	2,08	11,20	2,66	4,04
Q_{ABC} . . .	—	—	—	70	—	—
$Q_{\text{stat.}}$ . . .	—	—	—	71,4	66,5	60
ε_A	75	126	222	232	91	151
ε_B	40	78	128	1 650	356	525
ε_C	—	—	—	11 120	10 750	9300

Die Ladungsmengen Q_A wurden aus der anfänglichen Steigung der logarithmischen Entladungskurven für $R = 10^4$ Ohm bestimmt, die Werte Q_{AB} durch Integration der Entladungskurven $V = f(t)$ für $R = 10^4$ Ohm. Da die Integration von $t = 0$ bis $t = \infty$ durchzuführen war, wurde der geradlinige Teil der Entladungskurve $\ln V_0/V = g(t)$ (z. B. in Fig. 5) bis zur vollen Entladungszeit verlängert, die so entstandene Kurve

in die Entladungskurve $V = f(t)$ umgezeichnet und diese dann planimetriert. Auf dieselbe Weise wurde die Elektrizitätsmenge Q_{ABC} für $-11{,}6^0$ C aus der Kurve in Fig. 7 ermittelt. Für $8{,}7^0$ C und 18^0 C ließ sich die Bestimmung von Q_{ABC} durch Integration nicht durchführen, da bei diesen Temperaturen die logarithmische Entladungskurve nicht den geradlinig verlaufenden Teil zeigt (siehe Fig. 4), der für die oben beschriebene Extrapolation Vorbedingung ist. Es wurde daher ein anderer Weg zur Bestimmung von ε_C aus der Ladungsmenge eingeschlagen: Aus der Identität der durch Integration gewonnenen Elektrizitätsmenge Q_{ABC} und der mittels eines ballistischen Galvanometers gemessenen Ladungsmenge $Q_{stat.}$ für $-11{,}6\,^0$C (Tabelle 1) geht hervor, daß die *Gesamt*polarisation des Seignettesalzes durch die Ladungsträger A, B und C bedingt ist. Es ist daher statthaft, zur Berechnung der Werte ε_C die Elektrizitätsmengen $Q_{stat.}$ zugrunde zu legen.

Über die Ladungsträger A kann man auf Grund der vorliegenden Ergebnisse aussagen: Die Elektrizitätsmenge, die vor 10^{-6} sec den Entladungsverlauf bestimmt, muß in Elektroneneffekten ihren Ursprung haben, die den Spannungsänderungen momentan folgen können. Die Temperaturabhängigkeit der Werte ε_A kann (unterhalb von -20^0 C) nicht durch ein einfaches mathematisches Gesetz beschrieben werden. Man wird an eine Überlagerung von Atompolarisation, Gitterpolarisation und Elektronenwanderung zu denken haben. (Die Temperaturen zwischen -20^0 und $+25^0$ C sollen zunächst außer acht gelassen werden, da in diesem Gebiet eine Störung der Temperaturabhängigkeit der Werte ε_A und ε_B durch das Auftreten des inneren Feldes entsteht.) Die Werte der Dielektrizitätskonstante ε_B folgen unterhalb von -20^0 C mit wachsender Temperatur sehr genau einem Exponentialgesetz. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Ladungsträger B Ionen sind. Die Ladungsträger C liefern den überwiegenden Anteil an der Gesamtpolarisation. Da sie mit der Existenz des inneren Feldes im Seignettesalz zusammenhängen, wird man — nach den Vorstellungen, die man vom Zustandekommen des inneren Feldes hat — annehmen müssen, daß es sich bei ihnen um Dipole, wahrscheinlich um orientierte Wasserdipole handelt.

In dem Temperaturgebiet zwischen -20^0 C und $+25^0$ C besteht, wie Tabelle 1 zeigt, eine komplizierte Temperaturabhängigkeit der Werte ε_A und ε_B: die Dielektrizitätskonstante ε_B z. B. beträgt bei $-11{,}6^0$ C 1650, bei $8{,}7^0$ C 356, um mit wachsender Temperatur wieder anzusteigen. Die Polarisationsvorgänge, die durch die Ladungsträger A und B bedingt sind, werden im Temperaturgebiet zwischen -20^0 C und $+25^0$ C offenbar durch das Auftreten des inneren Feldes gestört.

V. Vorgänge bei der Aufladung. Diese Störung der Ladungsträger A und B durch die Ladungsträger C läßt sich direkt nachweisen, wenn man den Aufladungsverlauf des Seignettesalz-Kondensators verfolgt. Für die Ladungsträger A und B unterscheiden sich Entladung und Aufladung dadurch, daß im Zeitintervall zwischen $t = 0$ und $t \sim 10^{-4}$ sec im ersten Fall eine gerichtete Polarisation durch die Dipole C vorhanden ist, im zweiten Fall nicht. Die Ladungsmenge Q_{AB}, die im betrachteten Zeitintervall den Entladungs- bzw. Aufladungsprozeß bestimmt, muß daher in beiden Fällen verschieden sein, wenn eine Beeinflussung durch das innere Feld vorliegt.

Zur Untersuchung des Aufladevorganges war die in Fig. 1 beschriebene Apparatur so abgeändert worden (Fig. 13), daß die Aufladung des Kondensators C über den Widerstand R mit einem Schalter S vorgenommen und der

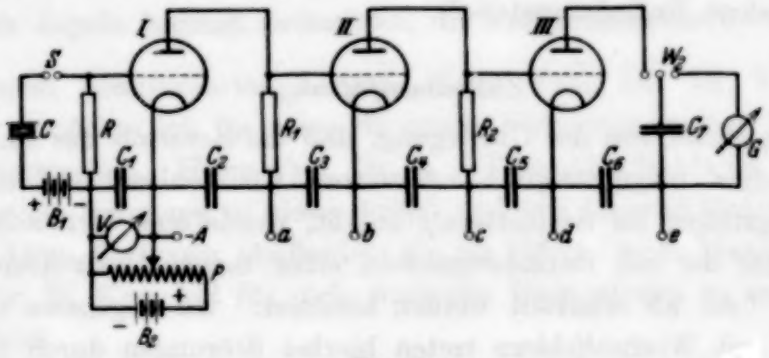


Fig. 13.

Spannungsverlauf $V = f(t)$ über dem Widerstand R wie bei der Entladung verfolgt werden konnte. Die Untersuchung erfolgte bei der Temperatur $-11{,}6^0$ C. Der Aufladungsverlauf für $R = 10^4$ Ohm ist in Fig. 14 dargestellt worden. Als Abszisse wurde die Aufladezeit t, als Ordinate der Ausdruck $\ln V_0/V$ gewählt, wobei V_0 in diesem Falle nicht die Ausgangs-, sondern die Endspannung über dem Seignettesalz-Kondensator bedeutet ($V_0 = 30$ Volt). Zum Vergleich ist die unter denselben Bedingungen gemessene Entladungskurve (Fig. 6) gestrichelt eingezeichnet worden.

Aus Fig. 14 geht hervor, daß die oben gemachte Überlegung zutrifft: die Elektrizitätsmenge Q_{AB}, welche im betrachteten Zeitintervall den Verlauf der Aufladung bestimmt, beträgt nur $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ Amp. sec gegenüber $11{,}2 \cdot 10^{-8}$ Amp. sec bei der Entladung. Aus Fig. 14 wird ferner ersichtlich, daß nur die Ladungsträger B einer unmittelbaren Beeinflussung durch die Dipole C unterworfen sind: der *anfängliche* Verlauf der Entladung und der Aufladung stimmen überein. In dem weiteren Verlauf der Aufladungskurve

(Fig. 15) zeigt sich sehr deutlich eine den Ladungsträgern C eigentümliche Verzögerungserscheinung, wenn man mit Fig. 7 vergleicht. Die Spannung

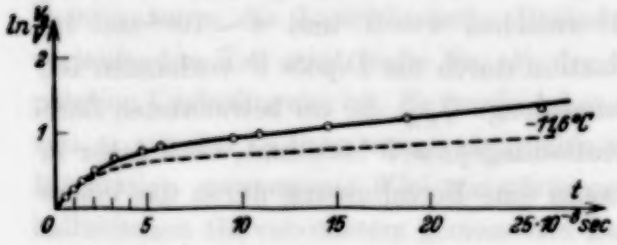


Fig. 14. $R = 10^4$ Ohm.

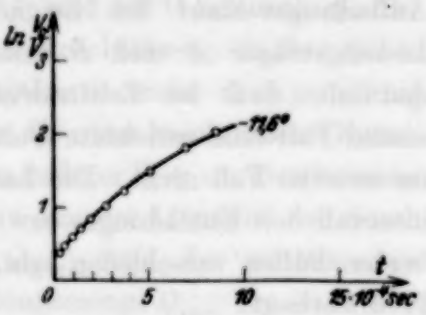


Fig. 15. $R = 1{,}03 \cdot 10^5$ Ohm.

am Kondensator steigt erheblich steiler an, weil wegen der erst langsam eintretenden Polarisation seine Kapazität noch wesentlich kleiner ist als für die analoge Entladungsstelle[1]).

Zusammenfassung.

1. Ausgehend von der Überlegung, daß die Kenntnis des Entladungsverlaufes eines Seignettesalz-Kondensators Rückschlüsse auf die Natur der Ladungsträger im Seignettesalz zuläßt, wurde eine Meßmethode entwickelt, mit der die Entladungszeiten eines Seignettesalz-Kondensators von $3 \cdot 10^{-7}$ sec ab ermittelt werden konnten. Im Gegensatz zu Untersuchungen mit Wechselfeldern treten hierbei Störungen durch piezoelektrische Schwingungen der Kristallplatte nicht auf.

2. Die Untersuchung ergab, daß im Temperaturgebiet zwischen -20^0 C und $+25^0$ C an der Entladung des Seignettesalz-Kondensators drei Arten von Ladungsträgern, die mit A, B und C bezeichnet wurden, beteiligt sind. Die Ladungsträger A bestimmen den anfänglichen Verlauf der Entladung, nach etwa 10^{-6} sec beteiligen sich außer den Ladungsträgern A auch die Träger B an der Entladung, und nach etwa 10^{-4} sec kommen zu den Ladungsträgern A und B die Ladungsträger C hinzu.

3. Für das Temperaturgebiet unterhalb von -20^0 C ist charakteristisch, daß in ihm nur die mit A und B bezeichneten Ladungsträger den Entladungsverlauf bestimmen: die Untersuchung ergab, daß in diesem Temperaturgebiet die Ladungsträger C die Fähigkeit verloren haben, zur Gesamtpolarisation des Seignettesalzes einen Beitrag zu liefern.

---

[1]) Auf eine Asymmetrie in den Geschwindigkeiten der Aufladung und Entladung wird auch in einer kürzlich erschienenen Arbeit von J. Kurtschatow hingewiesen. (Siehe Phys. ZS. Sow.-Union 5, 211, 1934.)

4. Durch eine Untersuchung der Abhängigkeit der Ladung eines Seignettesalz-Kondensators von der Feldstärke eines angelegten Wechselfeldes von 10^5 Hz wird nachgewiesen, daß die mit C bezeichneten Ladungsträger für die Hysterese und Sättigung der Polarisation des Seignettesalzes verantwortlich sind.

5. a) Die Polarisation durch die Ladungsträger A wird als Elektroneneffekt (Atompolarisation, Gitterpolarisation und Elektronenwanderung) gedeutet.

b) Der Vergleich der Entladungskurve mit der Aufladungskurve zeigt, daß die Ladungsträger B durch die von C hervorgerufenen Polarisationsvorgänge beeinflußt werden. Der Anteil der Ladungsträger B steigt außerhalb des Störgebietes der hohen Polarisation exponentiell mit der Temperatur. Es dürfte sich bei ihnen um Ionen handeln.

c) Die durch die Ladungsträger C hervorgerufene Polarisation wird als durch Dipole bedingt betrachtet, die sich orientieren.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. V. M. Goldschmidt, möchte ich für seine dauernde Förderung meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. A. v. Hippel schulde ich besonderen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauernd förderndes Interesse an ihrem Fortgang. Außerdem bin ich Herrn Dr. R. Mannkopff und Herrn Dr. W. Kroebel für viele wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Die Seignettesalz-Kristalle waren Herrn Prof. v. Hippel von den Herren Saywer und Tower der Brush Laboratories, Cleveland (Ohio) zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle noch einmal verbindlichst gedankt sei.

Bemerkung über die Hyperfeinstruktur der roten Cd-Linie λ 6438 und über Hyperfeinstrukturen bei Sr, Sn und Mg.[1])

Von **Hans Westmeyer** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. März 1935.)

1. An der roten Cd-Linie λ 6438 konnte eine von Ferchmin und Romanowa angegebene Struktur nicht bestätigt werden. — 2. Das Kernmoment von Sr^{87} wird zu $i = -3/2$ bestimmt. — 3. Das Kernmoment $i = -1/2$ von Sn^{117} und Sn^{119}, das am Sn II-Spektrum ermittelt wurde, wird durch Untersuchungen an Sn I-Linien bestätigt. — 4. Im Mg I-Spektrum werden Isotopenverschiebungen nachgewiesen. — 5. Eine Vorrichtung zur Versilberung von Interferometerspiegeln mittels Kathodenzerstäubung wird beschrieben.

I. In dem C. R. Leningrad teilen Ferchmin und Romanowa[2]) mit, daß sie mit dem Fabry-Perot-Interferometer an der roten Cd-Linie λ 6438 eine Struktur entdeckt hätten derart, daß außer der Hauptlinie zwei starke Komponenten im Abstand + 0,0084 cm^{-1} und — 0,0082 cm^{-1} und eine schwache im Abstand von — 0,022 cm^{-1} auftreten. Es wurden Etalons von 2, 6,25 und 12,5 cm Dicke benutzt. Bei der Bedeutung der roten Cd-Linie als Standard für die Längenmessung erschien eine Prüfung dieses Ergebnisses zweckmäßig. Die Linie wurde wie bei den erwähnten Autoren in einer Schülerröhre angeregt (Kühlung durch Wasser, Entladung durch He von 0,2 mm Druck, Belastung der Röhre 330 mA), und mit einem Fabry-Perot-Interferometer von 5 cm Plattenabstand untersucht. Anzeichen einer Struktur waren nicht zu bemerken. Die Photometerkurve zeigte eine symmetrische Intensitätsverteilung. Die Halbweite der Linie betrug 0,0139 cm^{-1}.

Ferchmin und Romanowa geben als mögliche Erklärung der von ihnen angegebenen Komponenten eine Isotopenverschiebung an. Eine solche ist von Schüler und dem Verfasser an der Cd II-Linie λ 4415 gefunden worden[3]). Die geraden Isotope bilden zwei etwa gleich starke Komponenten und eine etwa halb so starke in dem gleichen Abstand nach Rot; außer diesen treten die den ungeraden Isotopen entsprechenden schwächeren Linien auf. Die Isotopenverschiebung anderer Linien muß, abgesehen von der Größe der Verschiebung, das gleiche Bild zeigen. Ob ein solches Strukturbild mit den Angaben von Ferchmin und Romanowa vereinbar ist, läßt sich aus den knappen Angaben der Verfasser nicht ersehen. Aus den

[1]) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin. — [2]) A. Ferchmin, M. Romanowa, C. R. de l'Académie des Sciences de L'URSS. Nr. 2, 1933. — [3]) H. Schüler u. H. Westmeyer, ZS. f. Phys. **82**, 685, 1933.

vorliegenden Aufnahmen läßt sich jedenfalls eine Isotopenverschiebung von dieser Größe nicht bestätigen.

II. Es wurde weiterhin der Versuch gemacht, das Kernmoment von Sr aus der Hyperfeinstruktur der Resonanzlinien λ 4077 und λ 4216 von Sr II zu bestimmen. Frühere Untersuchungen von Schüler und dem Verfasser haben lediglich zu der Aussage geführt, daß das Kernmoment von Sr negativ und sein Absolutwert größer als $^1/_2$ sei[1]). Bei dem ungünstigen Mengenverhältnis der geraden und ungeraden Isotope (100 : 6,6) ist eine Trennung der schwachen Komponenten, die von Sr^{87} herrühren, von der Hauptlinie bei der kleinen Aufspaltung schwierig. Um schärfere Linien und damit eine bessere Auflösung zu erhalten, wurde die Kathode der von Schüler beschriebenen Entladungsröhre[2]), die $SrCl_2$ enthielt, mit flüssiger Luft gekühlt.

Die spektroskopische Apparatur, die für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen benutzt wurde, bestand aus einem Fabry-Perot-Interferometer und einem Zeissschen Dreiprismenspektrographen nach Försterling als Vorzerlegungsapparat im Sichtbaren, einem Hilgerschen Quarzspektrografen für das Ultraviolett. Die Versilberung der Etalonplatten für das sichtbare Gebiet wurde vom Verfasser in einem am Schluß der Arbeit beschriebenen Apparat hergestellt. Für das Ultraviolett wurden Etalonplatten aus Quarz verwendet, die mit Hochheimscher Legierung belegt waren.

Die Sr-Linien wurden mit Etalons von 15, 20 und 22 mm Dicke untersucht. Die Linien zeigen außer der starken Hauptkomponente nach Rot und Violett je eine schwache, von denen die nach Violett liegende Komponente die stärkere ist. Die Ausmessung der Platten ergab, daß die Gesamtaufspaltung kleiner ist, als in der oben erwähnten Arbeit angegeben. Für λ 4216 ist die Aufspaltung etwa 0,01 cm^{-1} größer als für λ 4077. Die Gesamtaufspaltung beträgt für

$$\lambda\,4077\ (5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{3/2})\ 0{,}15\ cm^{-1},$$
$$\lambda\,4216\ (5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{1/2})\ 0{,}16\ cm^{-1}.$$

Die Zuordnung geschieht wie in der erwähnten Arbeit: Die geraden Isotope $Sr^{86,88}$ bilden die Hauptlinie, dem $5\,^2S_{1/2}$-Term wird die Aufspaltung 0,15 cm^{-1} des Isotops Sr^{87}, dem $5\,^2P_{1/2}$-Term eine Aufspaltung von etwa 0,015 cm^{-1} zugeschrieben. Die Aufspaltung des $5\,^2P_{3/2}$-Terms ist verschwindend klein. Die Bestimmung des Kernmoments ist erst möglich, wenn man entweder das Intensitätsverhältnis der Komponenten kennt, oder ihre

[1]) H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 561, 1933. — [2]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **59**, 149, 1930.

Abstände von der Hauptlinie; in dem letzten Fall erhält man das Kernmoment, wenn man den Schwerpunktsatz als gültig voraussetzt. Dieser Satz besagt, daß bei fehlender Isotopenverschiebung der Schwerpunkt des Kernmultipletts mit den Komponenten zusammenfällt, die von den geraden Isotopen herrührt. Für eine Isotopenverschiebung, die jedenfalls kleiner sein müßte als 0,04 cm^{-1} zwischen den geraden Isotopen, findet sich auf den Aufnahmen kein Anhaltspunkt. Die Messung der Abstände der Komponenten von der Hauptlinie macht den Wert $|i| = {}^3/_2$ für das Kernmoment von Sr^{87} wahrscheinlich. Jedoch muß man berücksichtigen, daß die Messung der Abstände wegen der Breite der Hauptlinie nicht sehr zuverlässig ist. Die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Komponenten aus der Schwärzungskurve war wegen der ungenügenden Trennung der einzelnen Linien nicht möglich[1]). Die Methode der Auswertung der Messungen zur Bestimmung der Kernmomente ist in dem Artikel von Kallmann und Schüler im 11. Band der „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften" auseinandergesetzt.

Mit der Aufspaltung des S-Terms von 0,15 cm^{-1}, ergibt sich nach den Formeln von Fermi und Segrè[2]) das magnetische Moment von Sr^{87} zu $\mu = 0{,}86$ Protonenmagnetonen.

III. Die Kernmomente von Sn^{117} und Sn^{119} sind aus dem Sn II-Spektrum von Schüler und dem Verfasser[3]) sowie von Tolansky[4]) zu $i = -{}^1/_2$ festgestellt worden. Dieser Wert und insbesondere das negative Vorzeichen werden durch die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen am Bogenspektrum des Sn bestätigt.

Die tiefen Terme des Sn I-Spektrums entsprechen den Elektronenkonfigurationen $5s^2 5p^2$ und $5s^2 5p 6s$. Den hier benutzten Termbezeichnungen liegen die Arbeiten von Back[5]) und Sur[6]) zugrunde. Man wird vor allem bei den Linien Kernmultiplette zu erwarten haben, die zu Termen mit einem 6 s-Elektron gehören, und zwar werden die Tripletterme eine größere Aufspaltung zeigen als die Singulette. Es können daneben wie bei dem ähnlich aufgebauten Pb I-Spektrum Isotopenverschiebungen auftreten.

Folgende Linien zeigen eine Struktur oder Anzeichen einer solchen: λ 5631 ($5\,{}^1S_0 - 6\,{}^3P_1$) zeigt außer der Hauptlinie zwei Komponenten im Abstande $-0{,}085$ cm^{-1} und $+0{,}170$ cm^{-1}, deren Intensitätsverhältnis etwa 2 : 1 ist. Die Schärfe der Hauptlinie zeigt an, daß eine Isotopenver-

[1]) Für seine Hilfe bei der Aufnahme der Photometerkurve bin ich Herrn Prof. Grotrian zu Dank verpflichtet. — [2]) E. Fermi u. E. Segrè, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933. — [3]) H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 660, 1933. — [4]) S. Tolansky, Nature **132**, 318, 1933. — [5]) ZS. f. Phys. **43**, 313, 1927. — [6]) Ebenda **41**, 791, 1927.

schiebung nicht vorhanden ist. Die Struktur kann nur von einem für die zwei stärksten ungeraden Sn-Isotope gleichen Kernmoment herrühren. Der untere Term ($5\,s^2\,5\,p^2\,{}^1S_0$) kann wegen $j = 0$ nicht aufspalten. Das Multiplett entsteht allein durch die Aufspaltung des oberen Termes ($5s^2\,5p\,6s$) in zwei Niveaus, von denen das energetisch tiefer liegende den größeren F-Wert hat. Die verkehrte Lage der Terme folgt aus der Beobachtung, daß die stärkere Komponente des Multipletts nach Rot liegt, da die Intensität der Linien, die auf demselben Niveau endigen, proportional dem Gewicht $(2F + 1)$ des Ausgangstermes ist. Das negative Vorzeichen bedeutet eine entgegengesetzte Orientierung der mechanischen und magnetischen Momente. Unter Zuhilfenahme des Schwerpunktsatzes ergibt sich das Kernmoment der Isotope Sn^{87} und Sn^{89} zu $i = -{}^1/_2$.

λ 2863 ($5\,s^2\,5\,p^2\,{}^3P_0 - 5\,s^2\,5\,p\,6\,s\,{}^3P_1$) zeigt die gleiche Struktur wie λ 5631. Dadurch wird die von λ 5631 gegebene Deutung gestützt.

λ 3009 und 3175 zeigen eine kleinere Aufspaltung als λ 5631. Es ist demnach den Termen $5\,s^2\,5\,p^2\,{}^3P_1$; ${}^3P_2$ eine Aufspaltung zuzuordnen. Da die Linien nicht vollständig aufgelöst werden konnten, läßt sich nur sagen, daß der Aufspaltungsfaktor dieser Terme etwa ${}^2/_3$ von dem des $5\,s^2\,5\,p\,6\,s\,{}^3P_1$-Termes sein dürfte.

λ 4524 ($5\,{}^1S_0 - 6\,{}^1P_1$) ist scharf und einfach. An dem $5\,s^2\,5\,p\,6\,s\,{}^1P_1$-Term ist weder eine Aufspaltung noch eine Verschiebung der Isotope zu beobachten.

λ 3262 ($5\,{}^1D_2 - 6\,{}^1P_1$) erscheint schwach verbreitert. Die Ursache ist vermutlich der beginnende Stark-Effekt des $5\,{}^1D_2$-Terms.

Es liegt nahe, die am Sn gewonnenen Ergebnisse mit dem Pb zu vergleichen. Wo im Pb-Spektrum eine Isotopenverschiebung auftritt, läßt sich im Sn-Spektrum eine solche nicht nachweisen. Der Term $5\,s^2\,5\,p\,6\,s\,{}^3P_1$ von Sn I, der eine Gesamtaufspaltung von 0,255 cm^{-1} und verkehrte Lage des Niveaus zeigt, entspricht dem $6\,s^2\,6\,p\,7\,s\,{}^3P_1$-Term von Pb I, der bei regelrechter Lage der Niveaus eine Gesamtaufspaltung von 0,444 cm^{-1} aufweist[1]). Soweit ein Vergleich der anderen Terme möglich ist, sind die Aufspaltungen bei Sn auch dort entsprechend kleiner als bei Pb.

IV. Vom Mg I-Spektrum wurden eine Anzahl von Linien mit dem Fabry-Perot-Interferometer untersucht. Eine Verbreiterung nach Violett zeigen folgende Linien:

λ 5528 ($3\,{}^1P_1 - 4\,{}^1D_2$)	0,054 cm^{-1}	λ 4703 ($3\,{}^1P_1 - 5\,{}^1D_2$)	0,055 cm^{-1}
λ 5711 ($3\,{}^1P_1 - 5\,{}^1S_0$)	0,050 cm^{-1}	λ 4571 ($3\,{}^1S_0 - 3\,{}^3P_1$)	0,073 cm^{-1}

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **75**, 563, 1932.

Bei den Linien λ 5184 ($3\,^3P_0 - 4\,^3S_1$), λ 5173 ($3\,^3P_1 - 4\,^3S_1$), λ 5168 ($3\,^3P_2 - 4\,^3S_1$), λ 3838 ($3\,^3P_0 - 3\,^3D$), λ 3832 ($3\,^3P_1 - 3\,^3D$), λ 3829 ($3\,^3P_2 - 3\,^3D$) sowie bei λ 2851 ($3\,^1S_0 - 3\,^1P_1$) wurde keine Struktur beobachtet. Die Intensität der Komponente, die sehr breit erscheint, und die in keinem Falle vollständig von der Hauptlinie getrennt werden konnte, beträgt etwa $^1/_5$ der Hauptlinie. Dieses Intensitätsverhältnis schließt eine Deutung als Kernmultiplett aus, da das ungerade Isotop Mg^{25} nur $^1/_8$ der Menge der geraden Isotope $Mg^{24} + Mg^{26}$ ausmacht. Es bleibt zur Erklärung nur eine Isotopenverschiebung. Nach Messungen von Dempster[1]) ist das Mengenverhältnis $Mg^{24} : Mg^{25} : Mg^{26}$ gleich 6 : 1 : 1.

Die Linien λ 5528 und λ 4703 zeigen die gleiche Verschiebung, die dem $3\,^1P_1$-Term zugeordnet wird. Die Richtung ist so, daß das schwerere Isotop fester gebunden ist. λ 5711 zeigt eine kleinere Verschiebung, daher muß dem $5\,^1S_0$-Term eine geringe Verschiebung zugeschrieben werden.

Aus der Struktur von λ 4571 ergibt sich für den Grundterm eine Verschiebung von 0,073 cm^{-1}, wenn man den $3\,^3P_1$-Term als einfach annimmt. Dieser Deutung entspricht, daß an der Linie λ 2851 keine Komponente beobachtet wurde; denn diese liegt in einem Abstand von 0,02 cm^{-1} und damit noch innerhalb der breiten Hauptlinie. Es besteht sogar die Möglichkeit, daß die Linie λ 2851 eine Komponente in einem Abstand bis zu 0,04 cm^{-1} besitzt. Ein Begleiter in einem größeren Abstand müßte sich als Unsymmetrie in dem Intensitätsabfall bemerkbar machen. Wenn die Verschiebung an λ 2851 0,04 cm^{-1} beträgt, muß dem $3\,^1S_0$-Term eine Verschiebung von 0,093 cm^{-1}, weiterhin dem $^3P_1$-Term eine solche von 0,02 cm^{-1} entsprechen. Da auch die Triplettlinien eine Komponente, wie aus den Aufnahmen hervorgeht, in einem Abstand von höchstens 0,02 cm^{-1} besitzen können, so muß man schließen, daß eine etwa vorhandene Isotopenverschiebung des $^3S_1$-Terms nicht größer als 0,04 cm^{-1} sein kann. Gerade dieser Term besitzt bei Hg I eine erhebliche Verschiebung.

Ein Vergleich der Isotopenverschiebung im Mg I-Spektrum mit der bei Hg I beobachteten[2]) zeigt, daß in beiden Spektren der tiefste Term $3\,^1S_0$ bzw. $6\,^1S_0$ den größten Effekt aufweist. Es fällt auf, daß bei Mg der $3\,^1P_1$-Term eine beträchtliche Verschiebung, bei Hg der entsprechende $6\,^1P_1$-Term keine Verschiebung besitzt. Die Richtung der Verschiebung liegt in demselben Sinn wie bei Cu I und Zn II, umgekehrt wie bei Hg I.

Zur Erklärung des Isotopieeffektes liegen zwei Theorien vor. Hughes und Eckard erklären die am Li II gefundene Isotopenverschiebung als

[1]) A. J. Dempster, Proc. Nat. Acad. Amer. **7**, 45, 1921. — [2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931.

Masseneffekt. Für die schweren Elemente Hg, Tl, Pb rechnet Breit mit der Wirkung eines nicht-Coulombschen Feldes und kleinen Unterschieden der Kernradien. Möglicherweise treten im MgI-Spektrum beide Effekte in Erscheinung[1]). Inzwischen haben Bacher und Sawyer Untersuchungen am Mg I veröffentlicht. Sie deuten die Struktur ebenfalls als Isotopenverschiebung[2]).

V. Die für die Untersuchung der im Sichtbaren gelegenen Linien benutzten Interferometerplatten wurden in der nachfolgend beschriebenen Apparatur durch Kathodenzerstäubung mit einer Silberschicht belegt. Der Apparat gestattet, nachdem die günstigsten Bedingungen für das Gelingen einer Versilberung einmal gefunden sind, zuverlässig und in kurzer Zeit Schichten von vorgegebener Dicke herzustellen. Die Stärke der Belegung und ihre Gleichheit für beide Platten wird durch eine besondere Einrichtung kontrolliert und der Zeitpunkt festgestellt, an dem die Zerstäubung zu unterbrechen ist. Man hat so die Möglichkeit, die Stärke der Versilberung der zu untersuchenden Linie anzupassen und für solche schwachen Linien, bei denen ein Verlust am Auflösungsvermögen erträglich ist, eine schwächere Versilberung herzustellen.

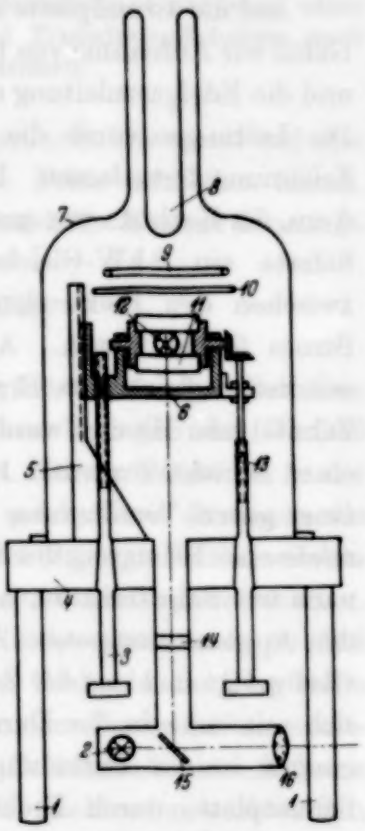


Fig. 1.

Die Grundplatte (4) (vgl. Fig. 1) trägt einen Aufbau (5), an dem der Plattenhalter (6) in einer Schlittenführung durch die Spindel (3) auf und nieder bewegt werden kann. Diese Einrichtung dient dazu, die Platten (11) in die richtige Entfernung von der Kathode (10) zu bringen. Der Teil des Plattenträgers, in den die beiden zu versilbernden Platten eingespannt sind, ist durch den Schliff mit Kegelrad (13) um eine horizontale Achse drehbar, um die Platten auswechseln zu können. Zwischen den Platten ist ein Lämpchen (12) angebracht, dessen Bedeutung unten erklärt wird. Über der Kathode (10), einem 1 mm starken Silberblech, befindet sich die ringförmige Anode (9). Die Träger der Elektroden, die gleichzeitig Strom zuführen, sind in der Zeichnung fortgelassen. Sie treten von unten her durch die Grundplatte.

---

[1]) D. Hughes u. C. Eckart Phys. Rev. **36**, 694, 1930; G. Breit, ebenda **42**, 348, 1932. — [2]) Ebenda **45**, 125, 1934.

Die Lampe (12) dient dazu, durch Vergleich mit der Lampe (2) die Dicke der Silberschicht erkennen zu lassen. Das Licht der Lampe (12) tritt durch die nach unten gedrehte zu prüfende Platte und das Fenster (14) über den zur Hälfte versilberten Spiegel (15) durch die Linse (16) in das Auge. Das Licht der Lampe (2) gelangt durch den nicht belegten Teil des Spiegels (15) in das Auge. Die Lampe (2) wird so einreguliert, daß ihre Helligkeit der gewünschten Schichtdicke entspricht. Die Zerstäubung wird solange fortgesetzt, bis nach Einschalten der bestäubten Platte in den Strahlengang beide Teile des Gesichtsfeldes gleich hell erscheinen.

Auf die Grundplatte (4) wird eine Glasglocke (7) gesetzt, die mit einem Gefäß zur Aufnahme von flüssiger Luft versehen ist. Die Leitung zur Pumpe und die Edelgaszuleitung sind durch Schliffe in die Grundplatten eingesetzt. Die Leitungen sowie die Stromzuführungen für die Lampen sind in der Zeichnung fortgelassen. Die Etalonplatten hatten einen Durchmesser von 6 cm, die Kathode war quadratisch, ihre Kantenlänge 12 cm. Die Spannung lieferte ein 2 kW-Gleichstromgenerator für 2000 Volt. Die Spannung zwischen den Elektroden betrug im allgemeinen 900 bis 1100 Volt, der Strom 50 bis 100 mA. Als Träger der Entladung dienten Ar oder Ne, mit denen gleich gute Ergebnisse erzielt wurden. Der Druck betrug einige Zehntel mm Hg und wurde so gewählt, daß das Glimmlicht die Kathode in einer Schicht von rund 1 cm Dicke umgab. Wesentlich für das Gelingen einer guten Versilberung war eine sorgfältige Vorbehandlung der Platten sowie eine Reinigung des Entladungsraumes. Die Platten wurden der Reihe nach mit Salpetersäure, Alkohol und destilliertem Wasser gesäubert und in den Apparat eingesetzt. Auf die obere Platte wurde eine Schutzplatte aus Glas gelegt und mit der Zerstäubung begonnen. Die Schutzplatte bedeckte sich mit einer in der Durchsicht bräunlichen Schicht, die von Verunreinigungen in der Entladungsbahn herrührte. Nach 10 Minuten wurde die Schutzplatte durch Drehen des Plattenhalters abgeworfen und mit der eigentlichen Versilberung begonnen. Je nach der gewünschten Schichtstärke war die Zerstäubung nach 7 bis 10 Minuten beendet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1933 bis März 1934 im Astrophysikalischen Observatorium, Institut für Sonnenphysik, angefertigt. Die Veröffentlichung verzögerte sich aus äußeren Gründen. Herrn Prof. Dr. H. Schüler bin ich für sein stetes Interesse an den Untersuchungen und für die großzügige Überlassung der Apparate und Hilfsmittel seines Laboratoriums zu großem Dank verpflichtet.

Über den Einfluß des äußeren Feldes auf den lichtelektrischen Effekt an Cäsiumoxydkathoden.

Von **R. Fleischer** und **P. Görlich** in Dresden.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1935.)

Es wird der Einfluß von Raumladungen und äußeren Feldern auf den lichtelektrischen Effekt an Photokathoden beschrieben. Es wird gezeigt, daß unter dem Einfluß eines beschleunigenden äußeren Feldes das langwellige lichtelektrische Maximum und die spektrale lichtelektrische Verteilung einer Cäsiumoxydkathode mit eingebauten Cäsium- und Fremdmetallatomen nach dem langwelligen Gebiet wandern.

1. Untersuchungen der glühelektrischen Emission haben zuerst auf eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit vom äußeren Felde schließen lassen. Nach der Schottkyschen Bildkrafttheorie[1]) nimmt die Richardsonsche Gleichung folgende Form an:

$$J_s = A\,T^2\,e^{-\frac{\varepsilon}{K\cdot T}(\varphi_0 - \sqrt{\varepsilon\,\mathfrak{E}})}.$$

Die Ähnlichkeit der glühelektrischen und der lichtelektrischen Emission läßt vermuten, daß auch bei der lichtelektrischen Emission der Einfluß des äußeren Feldes die Austrittsarbeit verändert. Dieser Effekt ist in der Tat von Suhrmann[2]) sowohl an Platinmohr, welches mit dünneren als atomaren Natriumschichten besetzt ist, als auch an blankem Platin, welches mit dickeren als atomaren Natriumschichten bedeckt ist, beobachtet worden. Beiden Schichten ist die Unebenheit der Oberfläche gemeinsam, so daß ein Eingriff des äußeren, verhältnismäßig kleinen Feldes in die Oberfläche durch Erzeugung hoher Potentialgradienten an den Unebenheiten stattfinden kann. Suhrmann bezeichnet diesen Feldeinfluß als „äußeren Feldeffekt". Er ist von der Wellenlänge des die Elektronen auslösenden Lichtes abhängig und zeigt sich in einer Neigung des sonst horizontal verlaufenden Teiles der Stromspannungscharakteristik (Fig. 1). Die Neigung gegen die Horizontale nimmt zu mit zunehmender Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Ähnliche Untersuchungen sind früher bereits vorgenommen worden[3]), jedoch lassen diese eindeutige Schlüsse auf den äußeren Feldeffekt nicht zu.

---

[1]) Vgl. z. B. W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923; W. Hinsch, ZS. f. techn. Phys. **12**, 528, 1931. — [2]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 929, 1931; Naturwissensch. **16**, 336, 1928. — [3]) R. Fleischer u. H. Goldschmidt, Phys. ZS. **29**, 691, 1928; H. E. Ives, Astrophys. Journ. **60**, 209, 1924.

Unter Anwendung außerordentlich hoher Potentialgradienten an der Oberfläche der Kathode haben ferner Lawrence und Linford[1]) den äußeren Feldeffekt nachweisen können. Sie finden Parallelverschiebungen der spektralen Verteilung nach langen Wellen bei Vergrößerung des Gra-

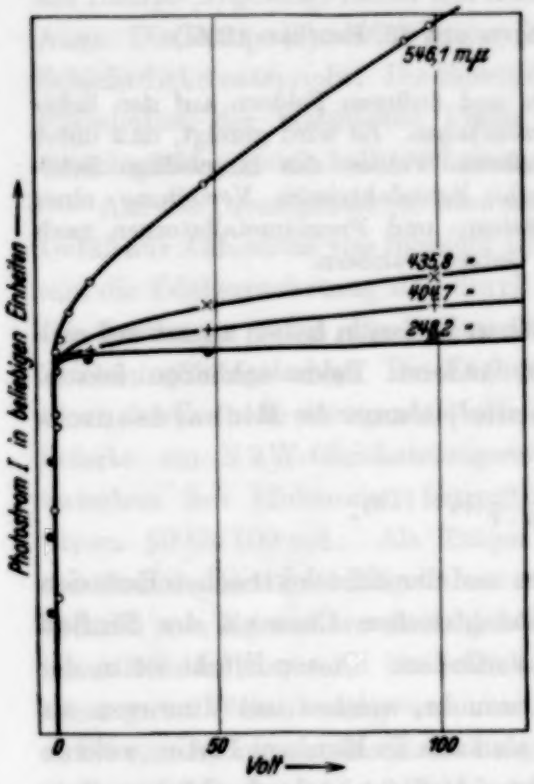


Fig. 1. Einfluß des „äußeren Feldeffektes" auf die Stromspannungskurven einer Photozelle mit Zentralkathode (nach Suhrmann).

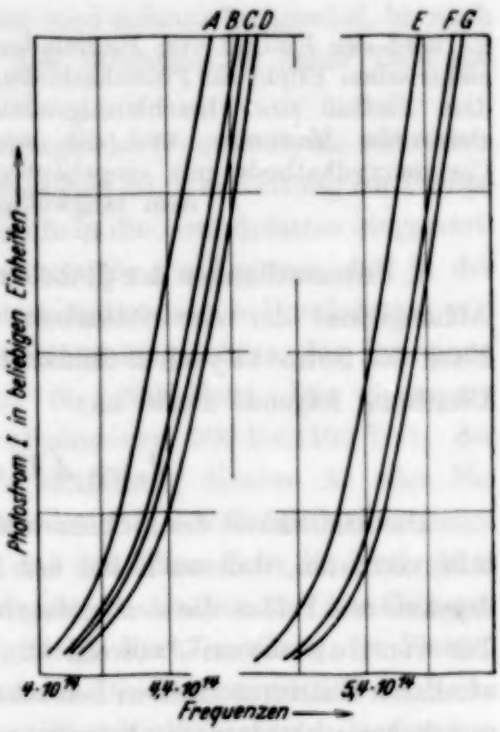


Fig. 2. Einfluß des äußeren Feldeffektes auf die spektrale lichtelektrische Verteilung bei hohen äußeren Feldern (nach Lawrence und Linford).
A 18600 Volt/cm, *B* 4650 Volt/cm, *C* 372 Volt/cm, *D* 0 Volt/cm. Nach Erhitzen der Oberfläche auf 1600° C: *E* 18600 Volt/cm, *F* 372 Volt/cm, *G* 0 Volt/cm.

dienten durch Benutzung hoher Potentiale (Fig. 2). In diesem Falle besteht die Kathode aus einem Wolframdraht mit adsorbiertem Kalium.

Ein zweiter Feldeffekt wird von Suhrmann[2]) an blankem Platin, welches mit einer dünneren als atomaren oder höchstens atomaren Natriumschicht besetzt ist, beobachtet. Er äußert sich in einer Verzögerung des Eintritts der Sättigung der Stromspannungscharakteristik und ist unabhängig von der Wellenlänge des die Elektronen auslösenden Lichtes. Dieser Feldeffekt wird von Suhrmann als „innerer Feldeffekt" bezeichnet

[1]) E. O. Lawrence u. L. B. Linford, Phys. Rev. **36**, 482, 1930. — [2]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 929, 1931; Naturwissensch. **16**, 636, 1928.

und durch die Wirkung einer Doppelschicht an der Oberfläche erklärt, welche diese elektropositiver erscheinen läßt.

Unter die Gruppe des inneren Feldeffektes scheinen nach der Ansicht von Suhrmann auch die von Nottingham[1]) gemachten Beobachtungen zu fallen. Bei der Verwendung von Natriumschichten auf Nickel zeigt sich, daß die langwellige lichtelektrische Grenze kontinuierlich unter Anlegen eines schwachen äußeren Feldes mit steigender Spannung von kürzeren nach längeren Wellen wandert, und zwar so lange, bis die beschleunigende Spannung nahezu den Wert 2 Volt erreicht hat. Oberhalb dieses Wertes bleibt die langwellige Grenze konstant. Nottingham trägt die $h\nu/e$-Werte

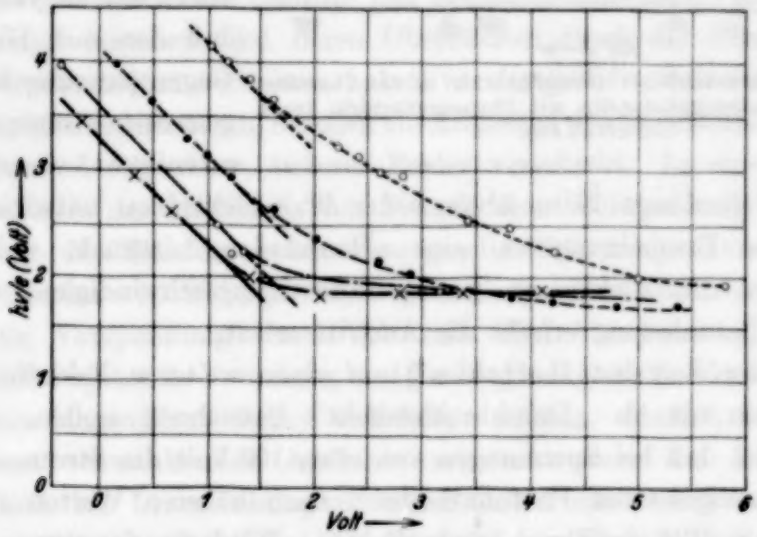


Fig. 3. Einfluß des „inneren Feldeffektes" auf die langwellige, lichtelektrische Grenze bei verschiedenen Oberflächen (nach Nottingham).

über dem Anodenpotential auf und erhält Kurven, wie sie in Fig. 3 gezeigt sind. Man erkennt, daß sich bei dicken Schichten die Kurve aus zwei Geraden zusammensetzt. Bei dünnen Schichten ist der Übergang der gegen die Abszisse geneigten Geraden in die parallel zur Abszisse verlaufende Gerade weniger scharf ausgeprägt. In allen Fällen aber hat die Austrittsarbeit bei 2 bis 5 Volt ihren konstanten Wert erreicht.

Der „äußere Feldeffekt" als Eingriff eines äußeren Feldes in die Oberfläche und der „innere Feldeffekt" als Wirkung eines an der Oberfläche als Doppelschicht schon vorhandenen Feldes sind an bestimmte Oberflächenverhältnisse gebunden, wie von Suhrmann gezeigt worden ist, und wirken auf Elektronen ein, welche zwar vom Licht Energie erhalten, aber die Kathodenschicht noch nicht verlassen haben.

[1]) W. B. Nottingham, Phys. Rev. **41**, 793, 1932.

Abweichend hiervon beschreiben die Arbeiten von Marx und Meyer[1]) eine Erscheinung, deren Ursache bei den langsamen Photoelektronen zu suchen ist, die die Kathodenfläche bereits verlassen haben und nun ihrerseits durch Aufbau einer Raumladung unmittelbar vor der Kathodenschicht die Austrittsarbeit der noch nicht ausgelösten Photoelektronen beeinflussen. Marx und Meyer zeigen, daß das mit Hilfe der Gegenspannungsmethode gemessene Grenzpotential zurückgeht, wenn Licht größerer Wellenlänge beim Ablösen der Photoelektronen mitwirkt. Sie führen diese Erscheinung auf eine „Raumladung" zurück, welche in erster Linie von Elektronen geringer Austrittsgeschwindigkeit erzeugt wird. Die Raumladung erhöht die Austrittsarbeit.

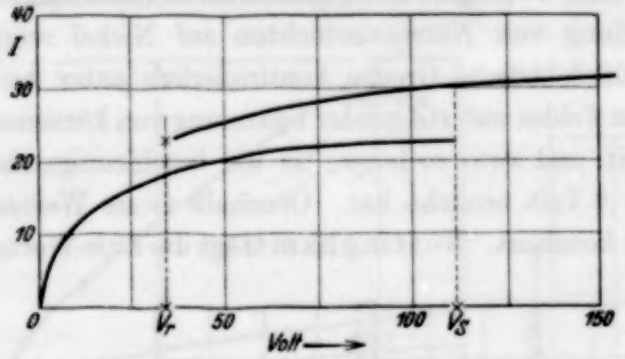


Fig. 4. Durchbruchseffekt: Unstetigkeiten in der Charakteristik einer Vakuumphotozelle mit Phonopreßschicht (nach Geffcken).

In letzter Zeit hat Geffcken[2]) auf einen weiteren Feldeffekt hingewiesen, den wir als „Durchbruchseffekt" bezeichnen wollen. Dieser besteht darin, daß bei Spannungen von etwa 100 Volt die Stromausbeute von zusammengesetzten Photokathoden[3]) nach höheren Werten springt. Fig. 4 gibt ein Bild des Durchbruchseffektes. Wird die Stromspannungskurve in Richtung wachsender Spannungen gemessen, so liegt die Springstelle bei V_s. Mißt man die Charakteristik rückwärts, so liegt die Springstelle bei der Spannung V_r (Reißspannung). Geffcken erklärt den Effekt in folgender Weise: Die zusammengesetzten Photokathoden bestehen aus einem homogenen Gemenge chemischer Verbindungen mit reichlichem Alkaliüberschuß, welches in schwammiger und poröser Form auf eine Metallunterlage aufgebracht ist.

Fig. 5. Querschnitt einer Phonopreßschicht (nach Geffcken).

[1]) E. Marx, Naturwissensch. **17**, 806, 1929; E. Marx u. A. E. H. Meyer, Phys. ZS. **31**, 352, 1930; **32**, 153, 1931. — [2]) H. Geffcken, ZS. f. techn. Phys. **15**, 595, 1924. — [3]) Nach Geffcken tritt der Durchbruchseffekt nur an zusammengesetzten Photokathoden auf, die reichlich überschüssiges Alkalimetall enthalten und, soweit sie nach einer von Geffcken angegebenen Arbeitsmethode hergestellt werden, als Phonopreßschichten bezeichnet werden.

Im Querschnitt sieht die Oberfläche wie in Fig. 5 gezeigt aus. In den Hohlräumen der Schicht bildet sich eine Raumladung R_H aus, der die Raumladung R_O an der Oberfläche der Schicht vorgelagert ist. In der Annahme, daß in der Zelle eine geringe Gasionisation auftreten kann, ist bei einem kritischen Verhältnis zwischen Ionendichte und Raumladungsdichte ein lawinenartiger Durchbruch der Elektronen zu erwarten. Dies geschieht an der Sprungstelle V_s. Der besseren Übersicht wegen sind die beschriebenen Effekte mit den entsprechenden Beobachtern am Schluß der Arbeit in einer Tabelle zusammengefaßt worden.

2. Bei Untersuchungen an Vakuumzellen, deren Kathoden aus mit reichlichen Mengen von freien Cäsium- und Fremdmetallatomen[1]) durchsetztem Cäsiumoxyd bestehen und deren Oberflächen durch die Herstellung bedingte Unebenheiten aufweisen, haben wir festgestellt, daß sich das langwellige selektive Maximum, bezogen auf Einheiten des eingestrahlten Lichtes, unter Einfluß schwacher, äußerer Felder verschiebt. In einem Extremfalle wanderte das Maximum von 580 mμ ohne Vorspannung bis 840 mμ bei 2 Volt die Elektronen beschleunigender Spannung. Dies entspricht einer Differenz von 260 mμ. Mißt man die gesamte spektrale Verteilung mit einer Vorspannung von 2 Volt und ohne Vorspannung, so scheint die gesamte spektrale Verteilung und die langwellige lichtelektrische Grenze nach dem langwelligen Gebiet verschoben zu sein. Ähnlich der um einen Mittelwert schwankenden Ausbeute schwankt auch die Differenz der λ_{max}-Werte bei Untersuchung mehrerer Zellen ein und derselben Type. Die λ_{max}-Differenz von Zellen der beschriebenen Bauart liegt aber immer in der Größenordnung von 100 bis 150 mμ. Wir wollen im folgenden diese Zellen als Zellen der Bauart I bezeichnen (Tabelle 1).

Des weiteren haben wir Zellen hergestellt, deren Kathoden aus einer einatomigen Cäsiumschicht auf Oxydunterlage bestehen, wie sie von Koller u. a.[2]) beschrieben worden sind[3]). Wir bezeichnen sie als Zellen der Bauart II. In allen Fällen war die λ_{max}-Differenz wesentlich kleiner als bei den Zellen der Bauart I (Tabelle 1). An einer Zelle, deren Kathode eine blanke Oberfläche aufweist, ist mit unseren Hilfsmitteln keine Differenz der langwelligen Maxima mit und ohne Vorspannung nachgewiesen worden.

Das langwellige Maximum ändert sich bei Anlegen der Vorspannung nicht sprunghaft, sondern verschiebt sich kontinuierlich mit steigernder

---

[1]) P. Görlich, ZS. f. Phys. **85**, 128, 1933; R. Fleischer u. P. Görlich, Phys. ZS. **35**, 289, 1934. — [2]) L. R. Koller, Phys. Rev. **36**, 1639, 1930; W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 844, 1933. — [3]) H. Geffcken (l. c.) bezeichnet diese Zellen mit „Zellen des Bainbridge-Typs".

Spannung bis etwa 2 Volt. Höhere Spannungen bedingen keine weitere Verschiebung (Tabelle 2).

Tabelle 1. Wanderung des langwelligen Maximums an Zellen der Bauart I und II mit und ohne beschleunigende Spannung[1]).

Zellenart	Anodenform	λ_{max} in mμ [2]) ohne Spannung	λ_{max} in mμ mit Spannung (2 Volt)	$\Delta\lambda_{max}$ in mμ
I	Stabanode	700	840	140
I	Stabanode	680	840	160
I	Stabanode	580	840	260
I	Engmaschiges Drahtnetz	650	770	120
II	Drahtnetz	640	640	0
II	Draht in U-Form	690	700	10

Tabelle 2. Kontinuierliches Wandern des langwelligen Maximums nach größeren Wellenlängen an einer Kathode der Bauart I bei allmählicher Steigerung der beschleunigenden Spannung von 0 bis 2 Volt und darüber.

Spannung in Volt an der Kathode	λ_{max} in mμ	Spannung in Volt an der Kathode	λ_{max} in mμ
+ 0,04	720	− 0,2	770
0	720	− 2	780
− 0,04	740	− 10	780
− 0,1	760	− 30	780

Tabelle 3. Wanderung des langwelligen Maximums an handelsüblichen Zellen mit und ohne Vorspannung.

Zellenart	Anodenform	λ_{max} in mμ ohne Spannung	λ_{max} in mμ mit Spannung	$\Delta\lambda_{max}$ in mμ
Rectron	Stabanode	770	880	110
Rectron	Stabanode	720	780	60
de Forest	Stabanode	730	730	0
de Forest	Stabanode	710	710	0
Pressler M 122 G Cs E .	Netzanode	670	680	10
GM. Lab. 53 AV Visitron	Stabanode	630	750	120

Bei Untersuchung handelsüblicher Zellen sind ebenfalls die λ_{max}-Differenzen gefunden worden (Tabelle 3), jedoch können diese Ergebnisse nicht zur Deutung des Effektes herangezogen werden, da die Angaben über die Kathodenschichten Schlüsse auf deren Aufbau nicht ohne weiteres zulassen.

[1]) Bei diesen Angaben ist die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Anode und Kathode nicht berücksichtigt. Aus der mit 575 mμ bezeichneten Kurve der Fig. 6 ist diese zu ersehen. Sie beträgt etwa 2 Volt. — [2]) Mit λ_{max} wird die Wellenlänge des langwelligen Maximums bezeichnet.

Die Differenzen sind bei den verschiedenen Typen mehr oder weniger stark ausgeprägt. Es läßt sich nur sagen, daß die einzelnen Zellen sich bezüglich der Wanderung des langwelligen Maximums wie Zellen der Bauart I oder II verhalten.

Man kann geneigt sein, diese Erscheinung auf einen Einfluß der geometrischen Verhältnisse zwischen Anode und Kathode zurückzuführen. Um bei der Deutung ein Bild über den Einfluß der Anodenform zu gewinnen, ist diese für die einzelnen Zellen in den Tabellen 1 und 3 angegeben. Der günstigste geometrische Aufbau der Zelle, d. h. eine geometrische Zuordnung der Anode zur Kathode derart, daß ein möglichst großer Prozentsatz der ausgelösten Elektronen bereits ohne Vorspannung die Anode erreicht, scheint ohne Einfluß zu sein, wie die Messungen an Zellen der Bauart I mit einfacher Stabanode und mit Netzanode zeigen (Tabelle 1). Vielmehr dürfte das Wandern des langwelligen Maximums im Aufbau der Kathodenschicht begründet sein. Vergrößert werden können die λ_{max}-Differenzen in jedem Falle, wenn dafür gesorgt wird, daß ein möglichst großer Prozentsatz Elektronen geringer Geschwindigkeit *in* der Kathode ausgelöst wird. Dies ist dann der Fall, wenn rotempfindliche Cäsiumoxydkathoden, die mit Cäsium- und Fremdmetallatomen durchsetzt sind, also Zellen der Bauart I vorliegen. Die Zentren des lichtelektrischen Effektes sind bei diesen Kathoden nicht nur auf, sondern auch in der Oxydschicht zu finden. Entsprechend der Eindringungstiefe des Lichtes ist ein Ablösen von Elektronen an unter der Oberflächenschicht liegenden Zentren möglich[1]). Damit wird ein größerer Prozentsatz von Elektronen geringerer Geschwindigkeit in der Kathodenschicht ausgelöst, welche ohne äußeres beschleunigendes Feld die Kathode nicht verlassen können. Diese bedingen bei Messung des Photostromes mit beschleunigender Spannung die große λ_{max}-Differenz beziehentlich die Verschiebung der spektralen Empfindlichkeitskurve nach dem langwelligen Gebiet. Sie werden durch den „äußeren Feldeffekt" der Messung zugänglich gemacht.

Der äußere Feldeffekt läßt sich nach Suhrmann (l. c.) an Vakuumzellen mittels der bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge erhaltenen Stromspannungskurven nachweisen (vgl. Fig. 1). Die Stromspannungskurven einer Zelle der Bauart I bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge zeigt die Fig. 6. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 800 mμ ist der bei kurzen Wellenlängen (575 mμ) horizontal verlaufende Teil der Stromspannungskurve gegen die Horizontale geneigt. Die Neigung ist

[1]) R. Fleischer u. P. Görlich, l. c.

abhängig von der Wellenlänge des Lichtes, die Neigung nimmt zu mit wachsender Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Wir erhalten Kurven, die den in Fig. 1 gezeigten analog sind. Die kleinen angelegten Spannungen bilden an den Unebenheiten der Kathodenfläche genügend hohe Potentialgradienten aus, so daß auch langsame Elektronen, welche an tieferliegenden Zentren des lichtelektrischen Effektes abgelöst werden, aus den Kathodenschichten herausgeholt werden.

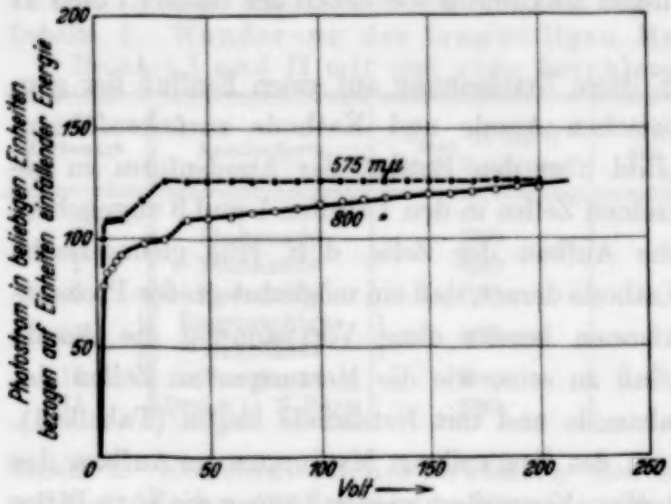


Fig. 6. Einfluß des „äußeren Feldeffektes" auf die Stromspannungskurve einer Zelle mit Kathode der Bauart I und Netzanode.

In Fig. 7 ist die Wanderung des langwelligen Maximums und der gesamten spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeitsverteilung bei beschleunigenden Spannungen von 0 bis 2 Volt an Zellen der Bauart I wiedergegeben. Die Verschiebung der spektralen lichtelektrischen Empfindlich-

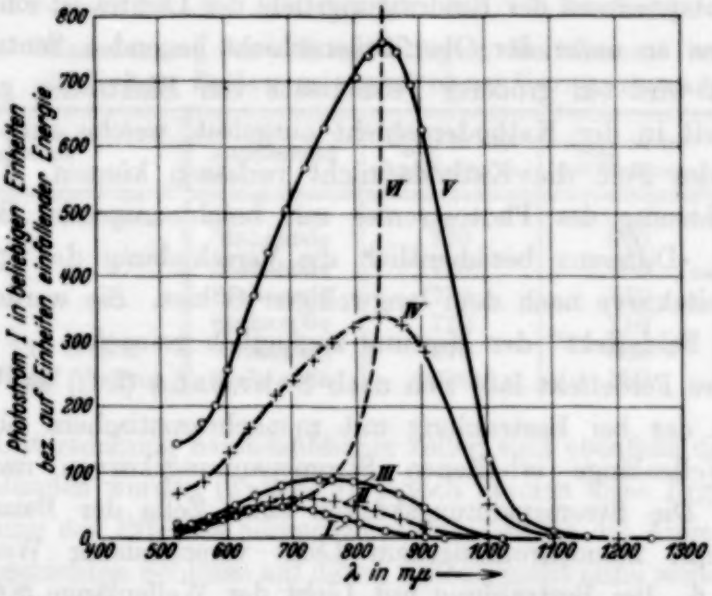


Fig. 7. Einfluß des äußeren Feldes auf die spektrale lichtelektrische Verteilung einer Photokathode der Bauart I.

Kurve I: Spektrale Verteilung ohne Feld. Kurve II: Spektrale Verteilung mit 0,1 Volt beschleunigender Spannung. Kurve III: Spektrale Verteilung mit 0,2 Volt beschleunigender Spannung. Kurve IV: Spektrale Verteilung mit 1 Volt beschleunigender Spannnng. Kurve V: Spektrale Verteilung mit 2 Volt beschleunigender Spannung. Kurve VI: Lage des selektiven Maximums und dazugehöriger Photostrom in Abhängigkeit vom angelegten Feld.

keitsverteilung verläuft im Sinne der Befunde von Lawrence und Linford (vgl. Fig. 2). Während Lawrence und Linford die hohen Potentialgradienten durch hohe Spannungen zwischen Kathode und Anode erreichen, werden diese an Kathodenschichten der Bauart I bei niederen Spannungen durch Unebenheiten der Oberfläche bedingt.

Die Übereinstimmungen mit den Befunden von Suhrmann einerseits und Lawrence und Linford andererseits sprechen dafür, daß die die Verschiebung des langwelligen Maximums bei geringen beschleunigenden Spannungen verursachenden langsamen Elektronen durch den äußeren Feldeffekt der Messung zugänglich gemacht werden. Ob neben diesem inneren lichtelektrischen Effekt eine optische Verschiedenheit der Kathodenoberfläche und der Kathodenschicht dieser Erscheinung zugrunde liegt, läßt sich aus den angestellten Versuchen noch nicht ersehen.

Fig. 8 zeigt die Abhängigkeit des langwelligen Maximums von der angelegten Spannung. Das Maximum liegt bei Spannungen über 2 Volt spektral fest. Inwieweit die in Fig. 6 wiedergegebenen Verhältnisse von Einfluß auf die Lage des Maximums sind, wurde nicht weiter untersucht.

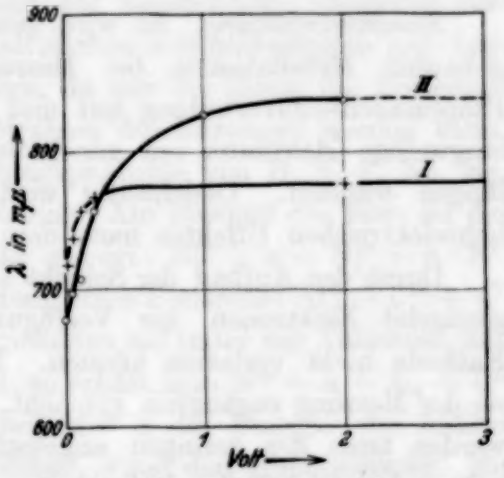


Fig. 8. Abhängigkeit des selektiven Maximums vom angelegten Feld für zwei verschiedene Zellen der Bauart I.
Kurve I: Vgl. weiteren Verlauf Tabelle 2.
Kurve II: Vgl. Fig. 7.

In den Kurven der Fig. 6 deutet der Sprung der Stromspannungskurve zwischen 30 und 40 Volt beziehentlich zwischen 10 und 30 Volt zu höheren Werten auf das Vorhandensein des Durchbruchseffektes hin. Dieser Sprung ist hier — nicht wie bei Geffcken durch einen bestimmten Spannungswert — durch einen mehr oder weniger weiten Spannungsbereich charakterisiert. Der Übergang von niederen zu höheren Stromwerten oder umgekehrt vollzieht sich im Gegensatz zu Geffcken immer in demselben Spannungsbereich, gleichgültig ob in Richtung wachsender oder abnehmender Spannungen gemessen wird. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes ist in Übereinstimmung mit Geffcken. Der Durchbruchseffekt kann jedoch zur Deutung der hier beschriebenen Erscheinung nicht herangezogen werden, da diese sich zwischen 0 und 2 Volt abspielt.

Hydrierte, kompakte Kaliumkathoden, deren maximale Empfindlichkeit bei 436 mμ liegt, zeigen mit und ohne Vorspannung die Wanderung

des selektiven Maximums nicht. Diese Art Kathodenschichten stellen infolge ihrer geringen Rotempfindlichkeit nicht genügend langsame Elektronen zur Verfügung. Es ist wohl auch der Eingriff des Feldes anders geartet. Die verschiedenen Feld- und Raumladungseffekte an Photokathoden sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Feld- und Raumladungseffekte an Photokathoden.

Beobachter	Effekt
Suhrmann Lawrence u. Linford	Äußerer Feldeffekt
Suhrmann Nottingham	Innerer Feldeffekt
Marx u. Meyer	Raumladungseffekt
Geffcken	Durchbruchseffekt
Fleischer u. Görlich	Lichtelektrischer Effekt an tiefer liegenden Zentren, meßbar durch äußeren Feldeffekt

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, daß an Oxydkathoden mit eingebauten Metallatomen bei Messung der spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeitsverteilung mit und ohne beschleunigende Spannung das langwellige Maximum mit zunehmender Spannung nach langen Wellenlängen wandert. Gleichzeitig wird die spektrale Verteilungskurve des lichtelektrischen Effektes nach dem langwelligen Gebiet verschoben.

Durch den Aufbau der Schicht bedingt, stehen im Innern der Kathode genügend Elektronen zur Verfügung, welche ohne äußeres Feld die Kathode nicht verlassen können. Durch den äußeren Feldeffekt werden sie der Messung zugänglich gemacht. Genügend hohe Potentialgradienten werden trotz der geringen angelegten Spannungen durch die Unebenheiten der Oberfläche bedingt.

Inwieweit eine optische Verschiedenheit der Kathodenoberfläche und der Kathodenschicht dieser Erscheinung zugrunde liegt, läßt sich noch nicht ersehen.

An Oxydkathoden mit aufgebrachter atomarer Alkalischicht[1]) und an hydrierten, kompakten Kaliumkathoden kann die λ_{max}-Verschiebung als Folge des äußeren Feldeffektes nicht beobachtet werden. An Hand der verschiedenen Feld- und Raumladungseffekte (Tabelle 4) scheint es möglich zu sein, auf den Aufbau der Kathodenschicht zu schließen.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule; Laboratorium der Zeiss-Ikon A.-G., im Februar 1935.

[1]) Siehe Fußnote 3, S. 601.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie,
physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Beiträge zur künstlichen Radioaktivität.
(Curie-Joliot-Prozesse.)

Von **Hermann Fahlenbrach** in Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1935.)

Es wird über Versuche an Curie-Joliot-Prozessen von B, Al und N mit ThB + C und Po berichtet.

Problemstellung.

1. Die von Curie und Joliot[1]) entdeckte künstliche Radioaktivität beim Beschießen einiger leichter Elemente mit α-Strahlen ist auch von anderen Forschern[2]) untersucht und auf verschiedene Elemente ausgedehnt worden. Man hat mit den natürlichen α-Strahlenergien nur Aussicht, leichte Elemente zu zertrümmern, da nur bei ihnen die Potentialschwelle des Kerns merklich von α-Strahlen durchdrungen werden kann. Insgesamt sind heute die Zertrümmerungsprodukte von B, N, F, Na, Mg, Al und P als künstlich radioaktiv bekannt. Am Beispiel des Bors sei der Prozeß der künstlichen Radioaktivität gezeigt: $B_5^{10} + \alpha \rightarrow N_7^{13} + n \cdot N^{13}$ ist instabil und zerfällt unter Aussendung eines Positrons: $N_7^{13} \rightarrow C_6^{13} + e^+$. Stellt man für diesen Prozeß die Energiebilanz auf unter der Annahme, daß keine Kern-γ-Strahlung emittiert wird, so erhält man $B^{10} + \alpha + E_\alpha = C^{13} + n + E_n + E_r + e^+ + E_{e^+}$. Dabei bedeutet E die Energie; die Indizes beziehen sich auf die betreffenden Teilchen, r auf den Rückstoßkern. Mit $B^{10} = 10{,}0135$, $\alpha = 4{,}0022$; $C^{13} = 13{,}0046$; $n = 1{,}0080$; $e^+ = 0{,}0005$ und $E_{e^+} = 0{,}0016$[3]) erhält man dann $E_\alpha - E_n - E_r = -0{,}0010$; d. h. der Prozeß wäre, wenn man nur die Energiebilanz berücksichtigt, für alle α-Strahlenergien möglich. Zu beachten ist dabei die große Unsicherheit der angegebenen Zahlen. Wenn man die Fehlermöglichkeiten der Einzelwerte summiert, so erhält man eine Schwankung um $\pm 0{,}003$.

---

[1]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **198**, 254 und 559, 1934; Journ. de phys. (7) **5**, 153, 1934; Nature **133**, 201, 1934. — [2]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 420, 1934; L. Wertenstein, Nature **133**, 564, 1934.; O. R. Frisch, ebenda **133**, 721, 1934; A. J. Alichanow, A. J. Alichanian, B. S. Dželepow, ebenda **134**, 254, 1934; C. D. Ellis u. W. J. Henderson, Proc. Roy. Soc. **146**, 206, 1934. — [3]) A. J. Alichanow, A. J. Alichanian u. B. S. Dželepow, ZS. f. Phys. **93**, 350, 1935.

Bei N^{14} kann keine Aktivität bei kleinen α-Strahlenergien auftreten, denn man erhält unter denselben Annahmen wie bei dem Borprozeß aus den Massenzahlen $E_\alpha - E_n - E_r = 0{,}0033 \pm 0{,}005$, d. h. der Prozeß wäre erst bei 8 Millionen Volt energetisch möglich. Man begreift so auch, daß andere Prozesse, die zur künstlichen Radioaktivität führen könnten, energetisch, d. h. für die α-Strahlen natürlich radioaktiver Präparate verboten sind. Man brauchte z. B. für einen Prozeß:

$$He_2^4 + \alpha \rightarrow \begin{matrix} Be_4^7 + n_0^1 \\ \searrow \\ Li_3^7 + e^+ \end{matrix}$$

mindestens $20 \cdot 10^6$ e-Volt α-Energie. Leider sind die Atomgewichte einiger Isotope überhaupt nicht oder nur sehr ungenau bekannt, so daß man in anderen Fällen eine künstliche Aktivität mit α-Strahlen oft nicht berechnen kann.

Unsere Aufgabe sollte sein, die künstliche Radioaktivität an schon bekannten Elementen nachzuprüfen und die Forschungen anderer zu ergänzen. Vor allem legten wir Wert auf die Bestimmung der Anregungsfunktion, da eine solche Schlüsse auf die Struktur der Kerne gestattet.

Meßtechnisches.

2. Die Untersuchungen wurden mit einem Geiger-Müller-Zählrohr aus Messing mit einem Fenster aus 100 μ Al ausgeführt. Die Länge des Zählrohrs betrug 2,5 cm, der Durchmesser 1,5 cm, der Nulleffekt im bleigeschützten Zählrohr 6 bis 7 Teilchen pro Minute. Die Stöße des Zählrohrs wurden durch einen Röhrenverstärker auf einen gewöhnlichen Telephonzähler (Auflösungsvermögen 60 bis 80 Teilchen pro Minute) übertragen. Zur Verfügung an Präparaten standen ein Poloniumpräparat (15 mg) und ThB + C-Präparate (maximal 8 mg). Bei Verwendung der letzteren waren Strahlenquelle und bestrahlte Substanz durch luftdichte Zaponlackfolien (wenige Millimeter Luftäquivalent) zur Vermeidung von Verseuchung voneinander getrennt. Außerdem wurde von Zeit zu Zeit eine Kontrolle der Abfallzeiten vorgenommen, um zu sehen, ob ThB nicht durch die Folie gedrungen sei.

3. Die Anregungskurven wurden in der Weise bestimmt, daß man während der ganzen Untersuchungsreihe die geometrischen Verhältnisse von Präparat zu untersuchender Substanz und von bestrahlter Substanz zum Zählrohr ungeändert ließ und jedesmal die Substanz eine bestimmte Zeitlang der Bestrahlung aussetzte. Die Zählung begann entweder eine bestimmte Zeit nach Aufhören der Bestrahlung, oder es wurde mittels der gemessenen Abfallszeiten auf gleiche Zeiten korrigiert. Korrigiert wurde

weiterhin auch auf den Abfall von ThB + C und Po und bei ThB + C auf die außer von ThC′ von ThC kommenden α-Strahlen geringerer Reichweite; ferner auch auf die Absorption in dem Al-Fenster. Es wurde jedesmal die Ausbeute in einer bestimmten Zeit (10 oder 20 Minuten je nach der Lebensdauer des untersuchten instabilen Atomkerns) gemessen. Aus den gemessenen Zahlen kann man mit Hilfe der Abfallszeiten dann N_0, die Zahl der zur Zeit $t = 0$ nach Bestrahlung bis zum Gleichgewicht anwesenden instabilen Atome, berechnen. Weiter folgt daraus, wenn man aus den geometrischen Verhältnissen die Öffnungswinkel bestimmt hat und N_0 auf den ganzen Raumwinkel bezieht:

$$q(E) \cdot n_a = N_0 \cdot \lambda \tag{1}$$

$q(E)$ = Zertrümmerungswahrscheinlichkeit für ein α-Teilchen der Energie E, n_a = Zahl der pro Sekunde in die Versuchssubstanz eindringenden α-Strahlen; λ = Zerfallskonstante des untersuchten Atomkerns. Von Interesse war fernerhin der Wirkungsquerschnitt Q, für den definitionsgemäß die Gleichung gilt:

$$\int_0^{R_s} Q(x)\, N\, \mathrm{d}x = q(E)$$

oder

$$Q(E) \cdot N = \frac{\mathrm{d}q(E)}{\mathrm{d}R_s} = a\frac{\mathrm{d}q(E)}{\mathrm{d}R_L}, \tag{2}$$

wobei R_S und R_L die Reichweiten der α-Strahlen in der untersuchten Substanz, bzw. Luft sind, zwischen denen die Beziehung $R_S = a R_L$ besteht. N = Anzahl der vorhandenen Atome im cm^3.

Die Errechnung von absoluter Ausbeute $[q(E)]$ und Wirkungsquerschnitt $[Q(E)]$ interessierte uns für einen Vergleich mit der manchmal parallel laufenden Protonenemission. Bei Untersuchungen mit Po- und ThB + C-α-Strahlen an demselben Element wurden die beiden Anregungskurven getrennt gemessen und aneinander angeschlossen. Die verschiedenen Reichweiten wurden durch Zwischenschaltung von (durch Auswiegen) geeichten Aluminiumfolien erhalten. Durch Kombination verschiedener Folien wurde versucht, die Versuchspunkte möglichst dicht aneinander zu bringen.

Ergebnisse.

Bor. 4. $B_5^{10} + \alpha \rightarrow N_7^{13} + n$; $N_7^{13} \rightarrow C_6^{13} + e^+$. Die Halbwertszeit von N^{13} ist aus obigem Prozeß von Curie und Joliot[1]) und von Ellis und

[1]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **198**. 254, 1934.

Henderson[1]) zu 14 Minuten bestimmt worden; aus Protonen- und Deutonenprozessen:

$$C_6^{12} + H_1^2 \rightarrow N_7^{13} + n \searrow C_6^{13} + e^+,$$

$$C_6^{13} + H_1^1 \rightarrow N_7^{13} + n \searrow C_6^{13} + e^+$$

von Crane und Lauritsen[2]) zu 10,3 Minuten und von Cockcroft, Gilbert und Walton[3]) zu 10,5 ± 0,5 Minuten. Wir fanden aus zwölf Abfallszeitbestimmungen $T = 10{,}7_3 \pm 0{,}1_5$ Minuten, wobei der mittlere Fehler nach Gauss ausgerechnet ist; die Einzelwerte wurden geometrisch aus der günstigsten Lage der Abfallsgeraden im logarithmischen Ordinatenmaßstab geschätzt. Eine Mittelung der Abfallskurven zeigt Fig. 1. Der hier erhaltene Wert stimmt sehr gut mit der von den zuletzt genannten Forschern angegebenen Halbwertszeit überein und zeigt, daß — wie zu erwarten — die Lebensdauer von N^{13} unabhängig von dem Weg ist, auf dem der N^{13}-Kern erzeugt wird.

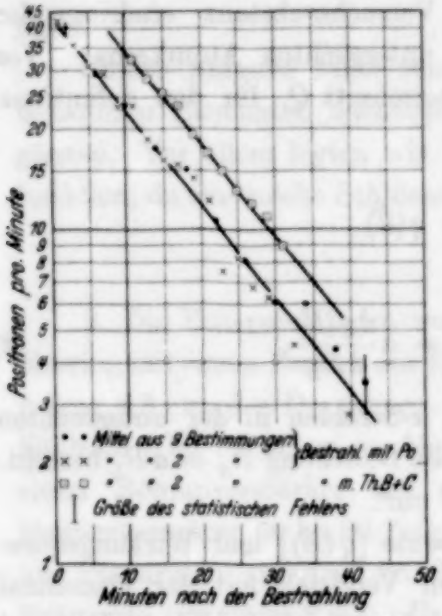


Fig. 1. Alfallskurven von N^{13}.

Bei Bestrahlung von Bor mit α-Strahlen von ThB + C und von Po zeigte sich ebenfalls kein Unterschied in der Abfallszeit, wenn man bei Bestrahlung mit ThB + C nur einige Minuten wartet, bis die Aktivität des Luftstickstoffs (vgl. Abschnitt 15), dessen Zertrümmerungsprodukt eine Halbwertszeit von ungefähr einer Minute hat, verschwunden ist (vgl. Fig. 1). Das ist für das folgende von Bedeutung (vgl. Abschnitt 6).

5. Fig. 2 zeigt die Anregungskurve, d. h. die Abhängigkeit der Ausbeute an Elektronen von der α-Strahlenergie. Gemessen wurde integral (2a); durch Differentiation erhält man 2b. Bis zu etwa 4 cm Luftreichweite der α-Strahlen zeigt 2b eine gute Übereinstimmung mit einer Anregungskurve,

[1]) C. D. Ellis u. W. J. Henderson, Proc. Roy. Soc. (A) **146**, 206, 1934. — [2]) H. R. Crane u. C. C. Lauritson, Phys. Rev. **45**, 430. 1934. — [3]) J. D. Cockcroft, C. W. Gilbert u. E. T. S. Walton. Nature **133**, 328, 1934.

die von Miller, Duncanson und May[1]) bei der Protonenemission von Bor, das mit α-Strahlen beschossen worden war, gefunden wurde. Es handelt sich dabei um den Prozeß: $B_5^{10} + \alpha \rightarrow C_6^{13} + H^1$. Oberhalb von 4 cm Luftreichweite soll die Protonenemission nach Paton[2]) konstant sein. Man

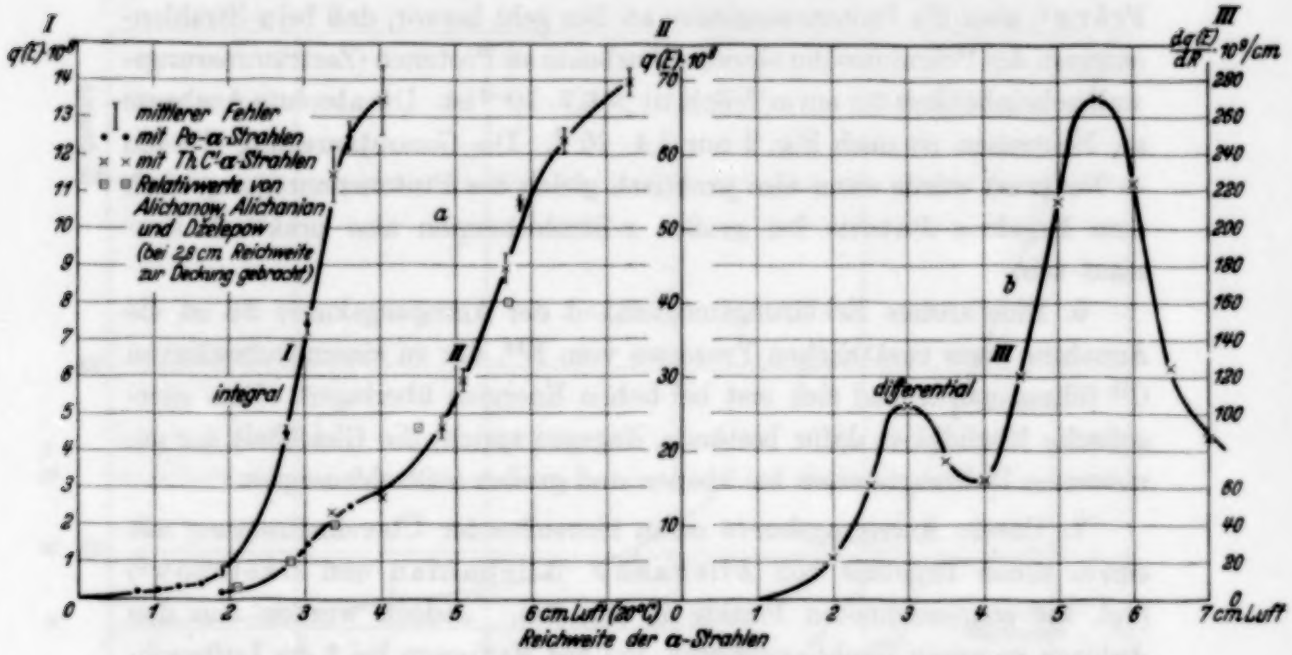


Fig. 2. Zertrümmerungswahrscheinlichkeit von α-Teilchen verschiedener Reichweite für N^{13}.

könnte unsere Anregungskurve folgendermaßen zu erklären suchen: Das Maximum bei 3 cm Reichweite ist ein Resonanzniveau. Wahrscheinlich sind wir mit 3 cm schon dicht an der nicht genau bekannten Potentialschwelle; das veranlaßte Miller, Duncanson und May zu einer jedoch nicht zwingenden Ablehnung dieser Annahme. Der weitere Anstieg der Positronenemission mit wachsender Energie (bei konstanter Protonenemission) könnte eine allgemeine Tatsache wiedergeben. Das Verhältnis der Neutronenemission zur Protonenemission aus demselben Kern scheint sich ganz allgemein mit zunehmender α-Strahlenergie zugunsten der Neutronenemission zu verschieben, wie auch neuerdings Haxel am Stickstoff besonders gut gezeigt hat (vgl. Abschnitt 14). Sowohl die Protonen- wie die Positronenemission führt zum gleichen Kern, beim B^{10} zum C^{13}

1. $B^{10} + \alpha \rightarrow C^{13} + H^1$ 2. $B^{10} + \alpha \rightarrow N^{13} + n$; $N^{13} \rightarrow C^{13} + e^+$.

Man sieht unmittelbar ein, daß der Weg über das Neutron mehr Energie erfordert, weil $H^1 < n + e^+ + E e^+$ ist.

---

[1]) H. Miller, W. E. Duncanson u. A. N. May, Proc. Cambr. Phil. Soc. **30**, 549, 1934. — [2]) R. F. Paton, ZS. f. Phys. **90**, 586, 1934.

Das gilt allgemein für die Zertrümmerungen mit α-Strahlen vom obigen Typus. Man kann so verstehen, daß bei kleinen α-Strahlenenergien die Neutronenemission benachteiligt ist und nach höheren Energien stärker zunimmt als die Protonenemission. Aus den Arbeiten von Bothe und Fränz[1]) über die Protonenemission an Bor geht hervor, daß bei α-Strahlenenergien des Poloniums die absolute Ausbeute an Protonen (Zertrümmerungswahrscheinlichkeit für ein α-Teilchen) $> 6{,}7 \cdot 10^{-6}$ ist. Die absolute Ausbeute an Neutronen ist nach Fig. 2 nur $1{,}4 \cdot 10^{-7}$. Die Gesamtanregung (Proton + Neutron) würde dann also praktisch gleich der Protonenanregung, nach dem Ergebnis Patons bei großen α-Strahlenergien also praktisch konstant sein.

6. Eine andere Erklärungsmöglichkeit der Anregungskurve 2b ist die Annahme eines zusätzlichen Prozesses vom B^{11}, der zu einem radioaktiven C^{14} führen würde und sich erst bei hohen Energien überlagert. Eine energetische Möglichkeit dafür bestände, dagegen spricht die Gleichheit der gemessenen Halbwertszeiten bei kleinen und großen α-Strahlenergien.

7. Unsere Anregungskurve ist in hinreichender Übereinstimmung mit einem neuen Ergebnis von Alichanow, Alichanian und Dželepow[2]) (vgl. die eingezeichneten Punkte in Fig. 2a). Jedoch wurden von den Autoren zu wenig Punkte gemessen, um das Maximum bei 3 cm Luftreichweite der α-Strahlen in der Differentialkurve einwandfrei herausschälen zu können.

Der exakte Verlauf der differentierten Anregungskurven ist natürlich schwer festzustellen, da ein geringer Unterschied der Form der integrierten Kurve und nachfolgende Differentiation die differentierte Kurve erheblich ändert. Das gilt besonders für den auffallend steilen Abfall der Kurven bei großen Reichweiten. Die in den differentierten Kurven eingetragenen Punkte geben den Differenzenquotient über 5 mm Abszissenintervall, den wir aus der integrierten Kurve berechneten. Dasselbe gilt für das Ergebnis an Al und N.

8. Curie und Joliot[3]) haben vor der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität für den Borprozeß mit α-Strahlen die Anregungskurve für Neutronen bis zur Energie der ungeschützten Po-Strahlung in der Ionisationskammer beobachtet. Ihre Kurve stimmt mit der unserigen nicht überein. Fig. 3 zeigt einen Vergleich, in dem wir die beiden Kurven will-

[1]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **43**, 456, 1927; **49**, 1, 1928; **63**, 370 und 381, 1930. — [2]) A. J. Alichanow, A. J. Alichanian u. B. S. Dželepow, ebenda **93**, 350, 1935. — [3]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. **4**, 278, 1933.

kürlich bei $3{,}2 \cdot 10^6$ e-Volt zur Deckung brachten. Die Abweichung in den Kurven ist durchaus verständlich, denn Curie-Joliot messen die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen, und diese ist für langsamere Neutronen wahrscheinlich größer als für schnelle, wie aus Arbeiten von

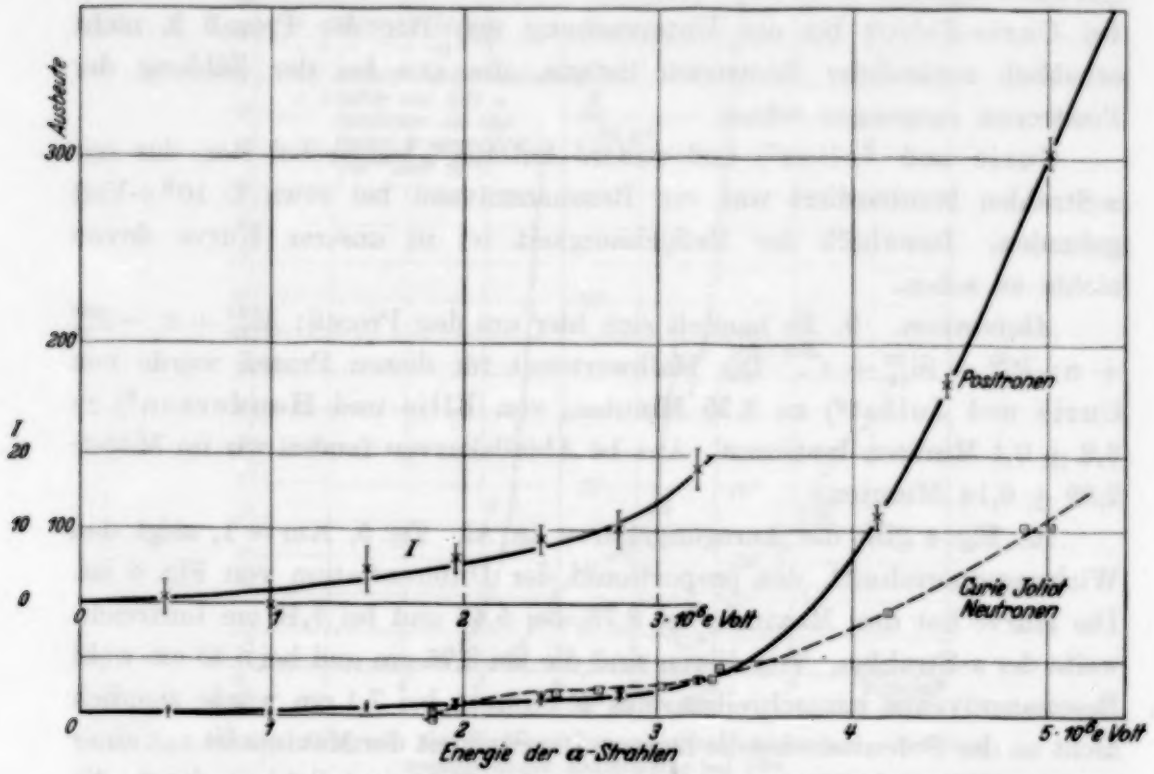


Fig. 3. Positronen- und Neutronenausbeute als Funktion der α-Strahlenergie beim Prozeß:
$B^{10} + \alpha \rightarrow N^{13} + n$
$\downarrow$
$C^{13} + e^+$

Chadwick[1]) und von Meitner und Philipp[2]) hervorgeht. Deshalb liegt bei kleineren Energien (langsamere Neutronen) die Curie-Joliotsche Kurve über der unsrigen, bei größeren Energien unter der unsrigen.

Der Unterschied in den Anregungskurven von Curie-Joliot und mir könnte weiter damit begründet werden, daß außer dem Prozeß 1. $B^{10} + \alpha = N^{13} + n$ auch noch der Prozeß 2. $B^{11} + \alpha = N^{14} + n$ von Curie-Joliot gemessen wurde, was Chadwick annimmt, uns aber aus folgenden Überlegungen heraus unwahrscheinlich scheint:

a) Man errechnet energetisch aus den Massenzahlen, daß der Prozeß 2. für kleinere α-Energien bis nahe der Energie der Po-Strahlung wahrscheinlich nicht geht.

[1]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. **142**, 2, 1933. — [2]) L. Meitner u. K. Philipp, ZS. f. Phys. **87**, 484, 1934.

b) Curie und Joliot[1]) haben für das Gesamtneutronenverhältnis von Bor und Aluminium 1/0,2 = 5 für die volle α-Strahlreichweite des Po gefunden. Aus unseren gemessenen Anregungskurven für Bor und Aluminium folgt bei der gleichen Reichweite für das Verhältnis der N_0 von N^{13} zu P^{30} (Neutronenprozeß beim Al): 12,3/3,63 = 3,4. Wir entnehmen daraus, daß bei Curie-Joliot bei der Untersuchung von Bor der Prozeß 2. nicht erheblich zusätzliche Neutronen lieferte, die uns bei der Zählung der Positronen entgangen wären.

Curie und Joliot[1]) und andere Autoren[2]) haben bei Bor, das mit α-Strahlen bombardiert war, ein Resonanzniveau bei etwa $2 \cdot 10^6$ e-Volt gefunden. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist in unserer Kurve davon nichts zu sehen.

Aluminium. 9. Es handelt sich hier um den Prozeß: $Al_{13}^{27} + \alpha \rightarrow P_{15}^{30} + n$; $P_{15}^{30} \rightarrow Si_{14}^{30} + e^+$. Die Halbwertszeit für diesen Prozeß wurde von Curie und Joliot[3]) zu 3,25 Minuten, von Ellis und Henderson[4]) zu 3,2 ± 0,1 Minuten bestimmt. Aus 14 Abfallskurven fanden wir im Mittel: 2,89 ± 0,14 Minuten.

10. Fig. 4 gibt die Anregungskurve an Al. Fig. 5, Kurve 1, zeigt den Wirkungsquerschnitt, der proportional der Differentiation von Fig. 4 ist. Die Kurve hat drei Maxima, bei 3,75, bei 5,45 und bei 7,10 cm Luftreichweite der α-Strahlen. Von diesen sind die bei 3,75 cm und bei 5,45 cm wohl Resonanzniveaus zuzuschreiben, das Maximum bei 7,1 cm würde ziemlich dicht an der Potentialschwelle liegen. Die Steilheit der Maxima ist mit einer großen Willkür behaftet wegen der großen Fehlermöglichkeit durch die Differentiation.

Bei den zahlreichen Untersuchungen über die Protonenemission an Aluminium, das mit α-Strahlen beschossen wurde, haben sich insgesamt sechs Resonanzniveaus für α-Strahlen ergeben[5]). Nach den Cambridger Forschern sollen sie bei 5,45, 4,35, 3,9, 3,45, 3,1 und 2,7 cm Luftreichweite liegen. Mit unserer Anordnung haben wir von vornherein wenig Aussicht, diese Resonanzniveaus einzeln aufzulösen; so haben Ellis und Henderson und Alichanow, Alichalian und Dželepow[6]), die, ähnlich wie wir, nur mit weniger Zwischenpunkten, die Anregungskurve bestimmten, überhaupt

---

[1]) I. Curie u. F. Joliot, l. c. — [2]) H. Miller, W. E. Duncanson u. A. N. May, l. c.; E. Pollard, Phys. Rev. **45**, 555, 1934. — [3]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **198**, 254, 1934. — [4]) C. D. Ellis u. W. J. Henderson, l. c. — [5]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. (A) **135**, 48, 1932; W. E. Duncanson u. H. Miller, ebenda (A) **146**, 396, 1934. — [6]) A. J. Alichanow, A. J. Alichanian u. B. S. Dželepow, ZS. f. Phys. **93**, 350, 1935.

kein Resonanzniveau gefunden. Es scheint sehr wahrscheinlich, daß die beiden von uns gefundenen Niveaus mit zwei der bei der Protonenemission aufgedeckten übereinstimmen. Außerdem spricht die große Breite des

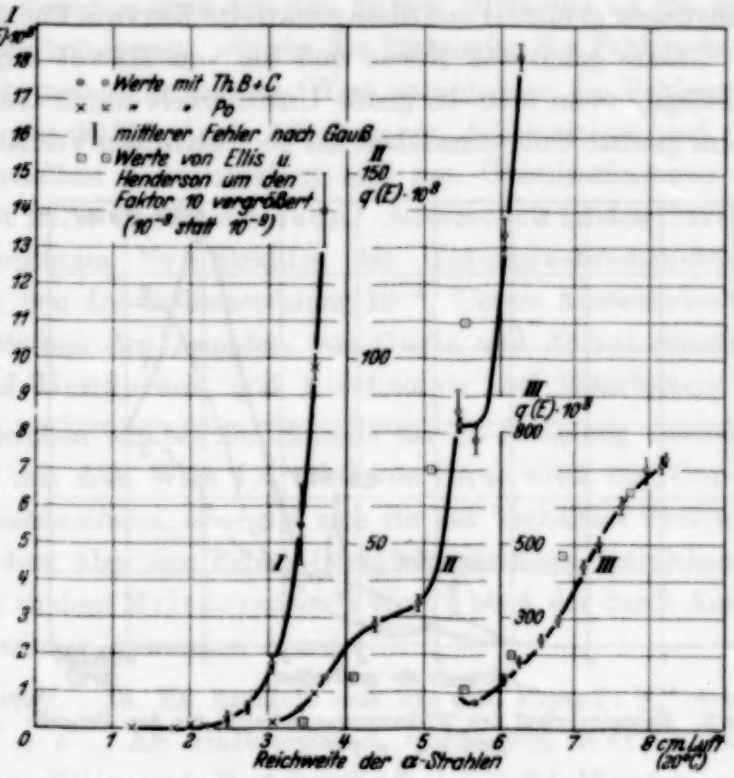


Fig. 4. Integrale Zertrümmerungswahrscheinlichkeit von α-Teilchen verschiedener Reichweite bei P^{30}.

Maximums bei 3,75 cm dafür, daß mehrere Resonanzniveaus nicht einzeln aufgelöst werden. Man muß ja von vornherein erwarten, daß die Resonanzniveaus des Al-Kerns bei den beiden Prozessen:

$$A_{13}^{27} + \alpha \begin{cases} \nearrow P_{15}^{30} + n \\ \searrow Si_{14}^{30} + H^1 \end{cases}$$

die gleichen sein müssen. Dagegen müßte sich nach dem beim Bor diskutierten das Verzweigungsverhältnis mit zunehmender Energie zugunsten der Neutronenemission ändern.

11. Fig. 5 zeigt den Wirkungsquerschnitt für den Prozeß: $Al_{13}^{27} + \alpha \rightarrow P_{15}^{30} + n$ (vgl. Gleichung 2, Abschnitt 3). Er ist errechnet worden, um einen Vergleich mit der Protonenemission an Aluminium zu gestatten, wo eine Anregungskurve von Haxel[1]) vorliegt. Haxel verwandte für seine Kurve Al-Schichten von 1,2 cm Luftäquivalent, maß also eine Kurve, die

[1]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **90**, 373, 1934.

zwischen der differentiierten und integrierten liegt. Neben unserer differentiierten Kurve ist zum Vergleich die Haxelsche Kurve (Fig. 5, Kurve 3) eingezeichnet, Außerdem haben wir unsere Kurve nach den Haxelschen Versuchsbedingungen gemittelt und diese gemittelte Kurve in Fig. 5 (Kurve 2) eingetragen. Unsere gemittelte Kurve und die von Haxel zeigen einige gemeinsamen Züge, wenn man die große Unsicherheit durch die Differentiation und eine gewisse Unbestimmtheit der geometrischen Verhältnisse, die

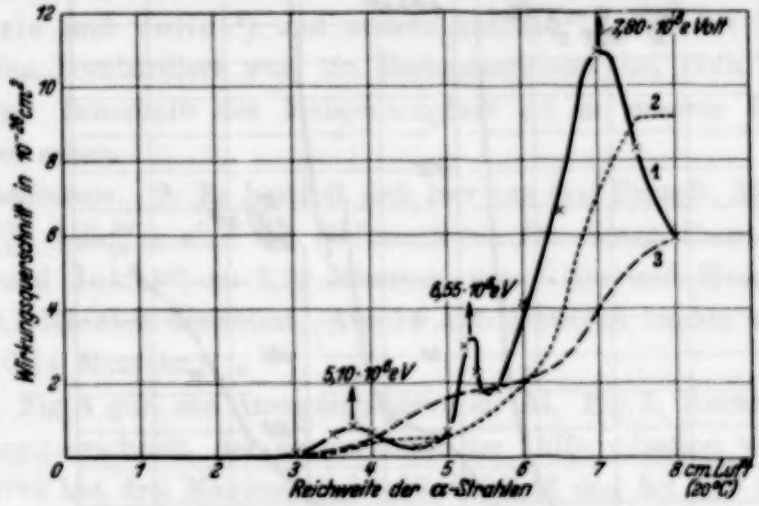


Fig. 5. Energieverlauf des Wirkungsquerschnitts für den Prozeß:

$$Al^{27} + \alpha \rightarrow P^{30} + n$$
$$\downarrow$$
$$Si^{30} + e^+$$

1. Positronanregungskurve (differential). 2. Mittelung von 1. zum Vergleich mit 3. 3. Protonenanregungskurve von O. Haxel.

für den Absolutwert von Bedeutung sind, in Betracht zieht. Man sieht auch hier wieder ganz deutlich, daß sich das Verzweigungsverhältnis bei zunehmender α-Strahlenergie zugunsten der Neutronenemission ändert.

12. Eine gewisse Bestätigung für die Richtigkeit unseres Absolutwertes ergibt sich auch aus Wilsonkammeraufnahmen von Jäckel[1]). Jäckel findet bei $7{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt, wenn wir nach unserer Anregungskurve eine Mittelung der Energie seiner α-Strahler vornehmen, für $q\,(E)$, die Zahl der pro α-Strahl erzeugten Neutronen, $1{,}3 \cdot 10^{-6}$, was mit unserem Wert $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ wegen der Ungenauigkeit in den geometrischen Beziehungen genügend übereinstimmt.

Das sei nur als Stütze angeführt, da wir unsere Ergebnisse jetzt mit denen von Ellis und Henderson vergleichen müssen. In Fig. 4 sind neben unseren Meßpunkten auch die von Ellis und Henderson eingetragen. Wir

[1]) R. Jäckel, ZS. f. Phys. **91**, 505, 1934.

haben einen Punkt willkürlich gleichgesetzt und die anderen Punkte angeschlossen. Dann kann man qualitativ von einer glänzenden Übereinstimmung der beiden Kurven sprechen. Quantitativ sind die Werte der englischen Forscher etwa um den Faktor 10 kleiner als die unsrigen. Wir können aber keineswegs, wie aus der Diskussion des Fehlers in Abschnitt 15 hervorgeht, genau für unseren Wert garantieren; die Fehlergrenze beträgt immerhin gut 50%. Auch Alichanow, Alichanian und Dželepow[1]) finden denselben Kurvenverlauf und eine Übereinstimmung des Absolutwertes mit Ellis und Henderson. Andererseits fanden Curie und Joliot für ungeschützte Po α-Strahlen die Bildungswahrscheinlichkeit aktiver P^{30}-Kerne von der Größenordnung 10^{-6}. Unsere Ausbeutebestimmung läge genau zwischen den Angaben von Curie und Joliot einerseits und von Ellis und Henderson und Alichanow und Mitarbeitern andererseits.

Vergleichen wir bei der Energie der Po-Strahlung unseren Wert $q(E) = 1 \cdot 10^{-7}$ mit dem Wert $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ von Chadwick und Constable[2]) für die Protonenemission, so ergibt sich für das Verhältnis Proton/Positron 1,4 in (nach dem über den Fehler Gesagten) vielleicht hinreichender Übereinstimmung zu dem Meitnerschen[3]) Wert 3 bis 4, der durch Auszählen in der Wilson-Kammer gewonnen wurde.

Stickstoff. 13. Es handelt sich um den Prozeß: $N_7^{14} + \alpha \rightarrow F_9^{17} + n$; $F_9^{17} \rightarrow O_8^{17} + e^+$. Als Halbwertszeit wurde von Wertenstein[4]) 1,2 Minuten, von Ellis und Henderson[5]) $1{,}1 \pm 0{,}1$ Minuten, von Haxel[6]) $1{,}25 \pm 0{,}1$ Minuten angegeben. Unsere Untersuchungen stimmten mit diesen Werten gut überein.

14. Die Bestimmung der Anregungskurve hat in diesem Falle ein besonderes Interesse, da, obwohl die Potentialschwelle für Stickstoff sehr niedrig ist, eine Aktivität doch erst bei großen Energien der natürlichen α-Strahlen gefunden werden konnte. Die Untersuchungen wurden mit Cyanpulver $[(CN)_x]$ ausgeführt. Fig. 6 zeigt die Anregungskurve. Da bei 3,5 cm Luftreichweite der α-Strahlen von ThB + C ausgehend noch eine geringe Aktivität vorhanden zu sein schien (vgl. Fig. 6a) wurde zur Kontrolle mit einem starken Po-Präparat (30 mg Aktivität) bei einer Reichweite von 3,5 cm Luft eine Reihe von 16 Bestrahlungen vorgenommen und anschließend jedesmal 5 Minuten gemessen. Ein Effekt konnte nicht gefunden

---

[1]) A. J. Alichanow, A. J. Alichanian u. B. S. Dželepow, l. c. — [2]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. (A) **135**, 48, 1932. — [3]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 388, 1934. — [4]) L. Wertenstein, Nature **133**, 564, 1934. — [5]) C. D. Ellis u. W. J. Henderson, l. c. — [6]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **93**, 400, 1935.

werden. Daher findet man bis zu 3,5 cm α-Strahlenreichweite keine F^{17}-Aktivität. Fig. 6a zeigt, daß die Anregungskurve nicht oberhalb 4 cm die Abszisse schneidet; der Beginn einer Zertrümmerbarkeit des Stickstoffs in

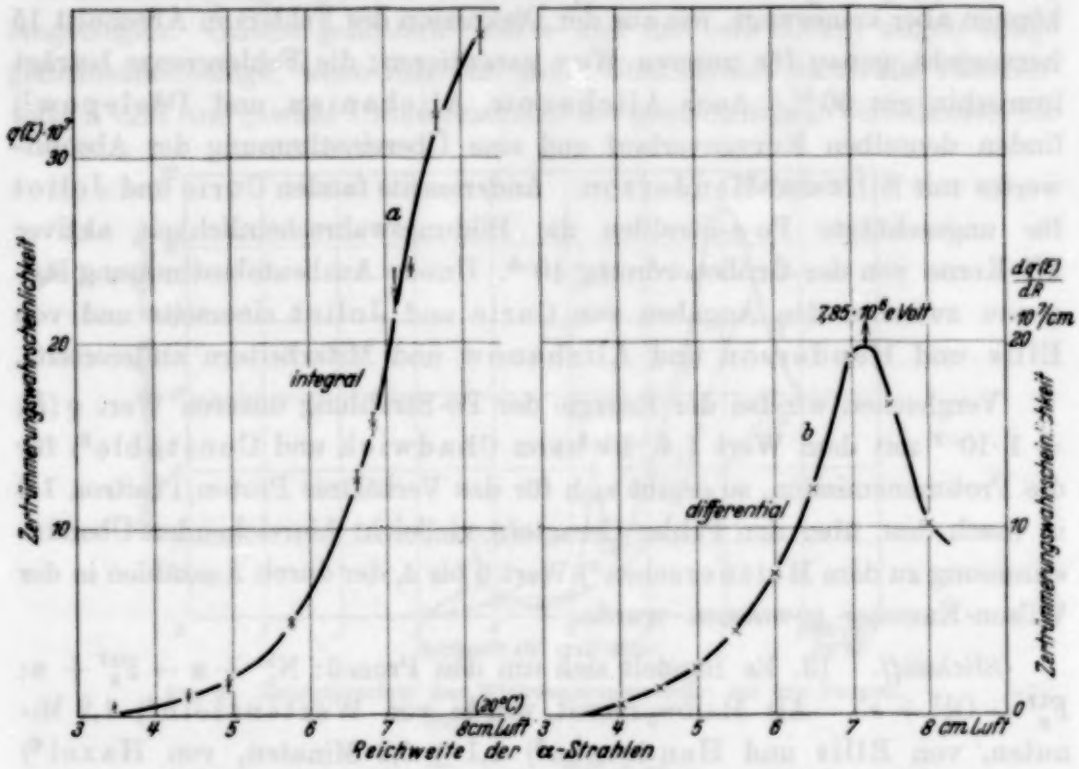


Fig. 6. Zertrümmerungswahrscheinlichkeit von α-Teilchen verschiedener Reichweite für F^{17}. I mittlerer Fehler.

F^{17} liegt also zwischen 3,5 und 4 cm Luftreichweite. Haxel findet neuerdings den Schnittpunkt der Positronenanregungskurve mit der Abszisse bei 4,5 cm Luftreichweite. Seine Anregungskurve hat im übrigen große Ähnlichkeit mit der unsrigen.

Wie kann man die Differentialkurve 6b verstehen? Wir haben hier ein gutes Analogon zum Borprozeß (Abschnitt 5). Dort nahm die Neutronenemission zu, während die viel häufigere Protonenemission konstant blieb; hier nimmt, wie Haxel gezeigt hat, die Neutronenemission in dem Maße mit der Energie zu, wie die Protonenemission abnimmt.

15. Von Interesse ist ein Ausbeutevergleich der Strahlungen von verschiedenen Atomkernen. Al und N wurden unter gleichen geometrischen Verhältnissen mit ThB + C-α-Strahlen (8,23 cm Luftreichweite) bis zur Sättigung bestrahlt. Für die Stickstoffuntersuchungen wurde dabei einmal Cyanpulver, zum anderen einfach Blei und Silicium bestrahlt, da schon

Wertenstein[1]) den F^{17} bei Bestrahlung jeder Materie in Luftatmosphäre gefunden hatte. N_0, die Zahl der zur Zeit $t = 0$ nach der Bestrahlung anwesenden radioaktiven Atomkerne, erhielten wir durch eine anschließend an die Bestrahlung vorgenommene Messung über vier Halbwertszeiten und einer Korrektur auf $t = 0$ nach der Bestrahlung. Es ergaben sich folgende Werte:

für P^{30} (bestrahltes Aluminium): 4080,
für F^{17} (bestrahltes Cyan): 780,
für F^{17} (bestrahltes Pb und Si): 540.

Die beiden oben zuletzt angegebenen Zahlen klären die Frage, woher der Stickstoff, dessen Zertrümmerungsprodukt F^{17} die Aktivität erzeugt, im wesentlichen stammt. Eine Adsorption von Stickstoff kann nicht angenommen werden, da man aus obigen Zahlen dazu eine unmöglich dicke Schichtdicke vorauszusetzen hätte. Für die Aktivität hat man zweifellos den Stickstoff der Luft verantwortlich zu machen. Durch radioaktiven Rückstoß können die F^{17}-Kerne in die bestrahlte Unterlage — bei uns Blei und Silicium — hineingeschossen und dort festgehalten werden, so daß die Aktivität nach dem Transport der Unterlage unter den Zähler dort nachweisbar ist. Die in Fig. 6a angegebenen Zertrümmerungswahrscheinlichkeiten wurden aus obiger Vergleichsmessung von Al und Cyan berechnet. Das ist nicht streng, gibt aber wohl eine hinreichende Näherung.

Es wurde weiterhin ein Ausbutevergleich der Aktivitäten der Zertrümmerungsprodukte von Al, B und Mg vorgenommen. Bestrahlt wurde mit ungeschützten Po α-Strahlen bis zur Sättigung. Die geometrischen Verhältnisse waren wieder die gleichen. Nach Extrapolation auf $t = 0$ nach der Bestrahlung wurde aus den Abfallskurven erhalten:

	$n_\alpha \cdot q(E) = \mathrm{d}N_0/\mathrm{d}t$	Nach Korrektion wegen der Absorption im 100 μ Al-Fenster
Al	97	106
B	71	93
Mg	13	14

Das macht für das Verhältnis $q(E)_{Al}/q(E)_B = 1{,}4$; während aus den Anregungskurven bei direkter Errechnung der Zertrümmerungswahrscheinlichkeiten: $q(E)_{Al}/q(E)_B = 0{,}77$ folgt. Der Vergleich dieser beiden Zahlen gibt wohl am besten die Größenordnung des Fehlers für die absolute Ausbeute.

[1]) L. Wertenstein, Nature **133**, 564, 1934.

Zusammenfassung.

1. Es wurden folgende Halbwertszeiten gemessen:

N^{13}: 10,78 ± 0,15 Minuten,
P^{30}: 2,89 ± 0,14 „
F^{17}: 1,1 — 1,2 „

2. Ein Vergleich der Anregungskurven der Positronenemission mit der der Protonenemission zeigt allgemein, daß sich das Verzweigungsverhältnis von Neutronenweg zu Protonenweg mit zunehmender Energie zugunsten der Neutronenemission (= Positronenemission) ändert.

3. Es konnte gezeigt werden, daß, wie zu erwarten war, die Resonanzniveaus für α-Strahlen bei der Neutronenemission die gleichen wie bei der Protonenemission sind.

4. Ein Vergleich mit der Curie-Joliotschen Anregungskurve der Borneutronen macht es wahrscheinlich, daß die Neutronen beim Borprozeß allein vom B^{10} kommen.

5. Beim Stickstoffprozeß wurde der Beginn der Radioaktivität zwischen 3,5 und 4 cm Luftreichweite der α-Strahlen gefunden.

6. Die F^{17}-Aktivität, die man bei Bestrahlung jeder Materie in Luftatmosphäre mit energiereichen α-Strahlen findet, ist durch den Stickstoff der Luft verursacht und kommt durch radioaktiven Rückstoß in die Materie.

7. Bei 8 cm Luftreichweite der α-Strahlen beträgt das Verhältnis der Absolutausbeuten (Zertrümmerungswahrscheinlichkeit für ein α-Teilchen) von B: N: Al = 7,5: 35: 70. Für jede andere Energie ist das Verhältnis aus den Figuren der vorliegenden Arbeit zu entnehmen.

Zu danken habe ich Frau Prof. Dr. L. Meitner für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre weitestgehende Förderung, Herrn Dr. M. Delbrück für viele wertvollen Diskussionen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Verleihung eines Forschungsstipendiums.

Über die kontinuierliche Absorption bei den Alkalien.

Von **Alfred Thoma** in Berlin.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1935.)

1. Einleitung. — 2. Ableitung der benutzten Formeln. — 3. Die kontinuierlichen Eigenfunktionen. — 4. Die diskreten Eigenfunktionen. — 5. Die Polarisationsmatrixelemente. — 6. Numerische Auswertung: I. Die berechneten Eigenfunktionen. — II. Die Absorptionskoeffizienten. — 7. Diskussion der Resultate.

1. Einleitung.

Die Arbeit beschäftigt sich damit, den Extinktionskoeffizienten der kontinuierlichen Absorption für die Alkalien auf Grund der Wellenmechanik zu berechnen. Das Problem hat nicht nur für die reine Atomphysik, sondern vor allem für die Astrophysik, speziell beim Strahlungsgleichgewicht der Fixsterne, große Bedeutung. Bei der Berechnung der kontinuierlichen Absorption wird vorausgesetzt, daß die Atmosphäre des Sternes nur aus einem Element, z. B. Lithium oder Natrium usw., besteht. In der Literatur[1]) wird die kontinuierliche Absorption durch die teilweise ionisierten Metalle in den Sternatmosphären späterer Spektraltypen (*F*—*M*) meistens unter der Annahme berechnet, daß das Elektron in einem Coulomb-Feld der Kernladung 1 springt. Dabei entstehen große Abweichungen gegenüber den Beobachtungen, was den Absolutwert und die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge betrifft. Bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten muß man unbedingt den nicht-Coulombschen Charakter der Atomfelder der betreffenden Elemente berücksichtigen. Dem wird die Arbeit dadurch gerecht, daß als Atomfelder die Hartreeschen Atomfelder verwandt werden. Hartree[2]) hat für Atome mit vielen Elektronen eine Methode ausgearbeitet, die für jedes Elektron die Annahme eines Zentralfeldes macht[3]). Genauer handelt es sich um folgendes: Hartree gibt für jedes Elektron ein Potential an. Dieses Potential entspricht dem Kern und der ganzen Dichte der Elektronen abzüglich der Ladungsdichte des betrachteten Elektrons, die über alle möglichen Orientierungen gemittelt ist. Aus einem durch die Beiträge der einzelnen Elektronengruppen gegebenen Feld kann er das Potential für jedes Elektron bestimmen. Für jedes

---

[1]) A. Pannekoek, Monthl. Not. **91**, 162ff., 1930. — [2]) D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 111, 1928. — [3]) F. Hund, Handb. d. Phys. XXIV/1, Kap. 4.

Tabelle 1. Das Atomfeld für Lithium[1]).

ϱ	B	ϱ	B	ϱ	B
0,0	6,00	0,6	2,93	1,4	2,18
0,1	4,98	0,7	2,75	1,6	2,11
0,2	4,32	0,8	2,62	1,8	2,06
0,3	3,86	0,9	2,51	2,0	2,03
0,4	3,46	1,0	2,42		
0,5	3,16	1,2	2,29		

Tabelle 2. Das Atomfeld für Natrium[2]).

ϱ	B	ϱ	B	ϱ	B
0,0	22,00	0,6	6,50	1,4	2,28
0,1	17,30	0,7	5,30	1,6	2,16
0,2	14,20	0,8	4,40	1,8	2,08
0,3	11,78	0,9	3,64	2,0	2,04
0,4	9,80	1,0	3,10	2,4	2,012
0,5	7,90	1,2	2,56	3,2	2,004

Tabelle 3. Das Atomfeld für Kalium[3]).

ϱ	B	ϱ	B	ϱ	B
0,000	38,00	0,22	20,14	1,4	3,994
0,005	37,26	0,24	19,22	1,6	3,300
0,010	36,54	0,26	18,375	1,8	2,839
0,015	35,83	0,28	17,60	2,0	2,539
0,020	35,15	0,30	16,89	2,2	2,344
0,03	33,87	0,35	15,35	2,4	2,217
0,04	32,69	0,40	14,11	2,6	2,137
0,05	31,62	0,45	13,07	2,8	2,089
0,06	30,63	0,50	12,19	3,0	2,055
0,07	29,72	0,55	11,41	3,2	2,035
0,08	28,87	0,60	10,71	3,4	2,022
0,10	27,30	0,7	9,44	3,6	2,014
0,12	25,88	0,8	8,32	3,8	2,009
0,14	24,57	0,9	7,32	4,0	2,006
1,16	23,34	1,0	6,43	4,5	2,002
0,18	22,19	1,1	5,67	5,0	2,0005
0,20	21,13	1,2	5,01		

dieser Potentiale löst er nun die Schrödinger-Gleichung und erhält durch Bestimmung der Ladungsverteilung aus den Lösungen ein neues Feld für

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **61**, 806, 1930. Das Feld ist dort falsch angegeben, denn nach B. Trumpy, ebenda **54**, 372, 1929 ist $B \sim 2$ für $\varrho > 1{,}5$. Es steht dort schon $2 Z_p$. — [2]) B. Trumpy, ebenda **61**, 57, 1930. Hier sind bereits die ursprünglichen Hartree-Felder in der Nähe von $\varrho = 0$ korrigiert. — [3]) Die Atomfelder von K, Rb, Cs wurden mir freundlicherweise von Herrn Hartree zugesandt.

Tabelle 4. Das Atomfeld für Rubidium[1]).

ϱ	B	ϱ	B	ϱ	B
0,000	74,00	0,12	46,34	1,0	8,28
0,005	72,13	0,14	43,50	1,2	6,56
0,010	70,36	0,16	40,97	1,4	5,24
0,015	68,69	0,18	38,69	1,6	4,26
0,020	67,11	0,20	36,60	1,8	3,55
0,025	65,63	0,25	32,02	2,0	3,05
0,030	64,23	0,30	28,10	2,2	2,70
0,035	62,92	0,35	24,70	2,4	2,47
0,040	61,67	0,40	21,80	2,6	2,31
0,05	59,32	0,45	19,37	2,8	2,20
0,06	57,13	0,50	17,36	3,0	2,13
0,07	55,06	0,6	14,32	3,5	2,045
0,08	53,12	0,7	12,20	4,0	2,015
0,09	51,28	0,8	10,62	4,5	2,005
0,10	49,54	0,9	9,35	5,0	2,000

Tabelle 5. Das Atomfeld für Cäsium[1]).

ϱ	B	ϱ	B	ϱ	B
0,000	110,00	0,24	45,72	1,3	7,20
0,005	106,82	0,26	43,435	1,4	6,50
0,010	103,83	0,28	41,31	1,5	5,885
0,015	101,09	0,30	39,385	1,6	4,866
0,020	98,56	0,32	37,64	1,8	4,088
0,025	96,21	0,34	36,03	2,0	3,504
0,030	94,00	0,36	34,55	2,2	3,073
0,035	91,89	0,38	31,865	2,4	2,759
0,040	89,87	0,40	28,885	2,6	2,533
0,05	86,05	0,45	26,21	2,8	2,373
0,06	82,50	0,50	23,79	3,0	2,259
0,07	79,21	0,55	21,60	3,2	2,179
0,08	76,17	0,60	19,66	3,4	2,124
0,09	73,35	0,65	17,94	3,6	2,084
0,10	70,73	0,70	16,44	3,8	2,057
0,12	67,99	0,75	15,13	4,0	2,022
0,14	61,775	0,80	12,98	4,5	2,008
0,16	57,955	0,9	11,33	5,0	2,003
0,18	54,47	1,0	10,01	5,5	2,001
0,20	51,295	1,1	8,93	6,0	2,000
0,22	48,405	1,2	8,00		

das ganze Atom. Hartree nennt das Feld ein „selfconsistent field"[2]), wenn es mit dem Ausgangspotential übereinstimmt.

---

[1]) Siehe Anmerkung 3 auf S. 622. — [2]) L. Brillouin, La méthode du champ self-consistent, Act. scient. et ind. **71**, Exposés sur la théorie des quants, III, Paris, 1933.

Im folgenden sollen die Atomfelder, die bei der Berechnung der Eigenfunktionen benutzt wurden, angegeben werden. Die Tabellen geben $2Z_p = B$ in Abhängigkeit von ϱ, wobei

$$\varrho = \frac{r}{a_H}; \quad a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \tag{1}$$

ist. Z_p/ϱ ist also das zum Radius ϱ gehörige Potential. Man rechnet $2Z_p = B$, da diese Größe in die radiale Wellengleichung

$$\frac{d^2 R}{d\varrho^2} + \left(A + \frac{B}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right) R = 0^1) \tag{2}$$

eingeht.

2. *Die Ableitung der benutzten Formeln.*

Der atomare Absorptionskoeffizient[2]) ist gegeben durch

$$\tau_a = \frac{B_E^n \cdot h\nu}{c} \tag{1}$$

oder

$$\tau_a = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} A_n^E. \tag{2}$$

Die beiden Ausdrücke gehen mit Hilfe der Einsteinschen Beziehung

$$B_E^n = \frac{c^3}{8\pi h \cdot \nu^3} \cdot A_n^E \tag{3}$$

auseinander hervor. Dabei bedeuten A und B die über l und m summierten Übergangswahrscheinlichkeiten von einem diskreten Zustand mit der Hauptquantenzahl n nach einem kontinuierlichen Zustand mit der Energie E. h ist die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, ε das elektrische Elementarquantum, l, m bzw. l', m' sind die Nebenquantenzahl und magnetische Quantenzahl des kontinuierlichen bzw. diskreten Zustandes. Die Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission[3]) ist gegeben durch

$$\begin{aligned} A_{n,l'}^E &= \sum_{m'} A_{n,l',m'}^E = \sum_{m'} \sum_{l} \sum_{m} A_{n,l',m'}^{E,l,m} \\ &= \frac{64\pi^4 \varepsilon^2 \nu^3}{3c^3 h} \cdot \{ l' (|x|^2 + |y|^2 + |z|^2)_{n,l'}^{E,l'-1} \\ &\quad + (l'+1)(|x|^2 + |y|^2 + |z|^2)_{n,l'}^{E,l'+1} \}. \end{aligned} \tag{4}$$

---

[1]) R ist der Radialteil der Eigenfunktion; $A = \frac{E}{Rh}$; $C = -l(l+1)$; r ist die radiale Polarkoordinate. — [2]) M. Stobbe, Ann. d. Phys. (5) **7**, 689, 1930. — [3]) M. Stobbe, ebenda (5) **7**, 678, 1930.

Dabei ist

$$(|x|^2 + |y|^2 + |z|^2)^{E,\,l}_{n,\,l'} = C^2\,(^{E,\,l}_{n,\,l'}), \tag{5}$$

das über m und m' summierte quadratische Matrixelement, das dem Übergang $(E, l, m) \to (n, l', m')$ entspricht. $\widetilde{l}$ [1]) ist immer die größere der beiden Zahlen l und l'. Damit ergibt sich für τ_a folgender Ausdruck:

$$\tau_a = \frac{8\,\pi^3\,\varepsilon^2\,\nu}{3\,h\,c} \cdot \sum_l \widetilde{l}\,(|x|^2 + |y|^2 + |z|^2)^{E,\,l}_{n,\,l'}. \tag{6}$$

$$\tau_a = \frac{8\,\pi^3\,\varepsilon^2\,\nu}{3\,h\,c} \cdot \sum_l \widetilde{l} \cdot C^2\,(^{E,\,l}_{n,\,l'}). \tag{7}$$

Es soll aber der gesamte kontinuierliche Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Zu diesem Zwecke ist über alle möglichen Werte n zu summieren. Ferner ist jedes Matrixelement mit dem Boltzmann-Faktor

$$\frac{e^{-\frac{E_n}{k\,T}}}{Z_s}$$

zu multiplizieren, der die Zahl der Atome im n ten Quantenzustand pro Zahl sämtlicher Atome (Z_s) bestimmt. E_n ist die Energie des n-ten Quantenzustandes. Die Matrixelemente werden aber nur bis zu einem bestimmten n explizit berechnet ($n = n^*$). (Bei Li für $n = 2$, $n = 3$; bei Na für $n = 3$, $n = 4$; bei K für $n = 4$, $n = 5$; bei Rb für $n = 5$, $n = 6$; bei Cs für $n = 6$, $n = 7$.) Sämtliche höheren Zustände mit $n > n^*$ werden mit Hilfe einer Formel von Kramers[2]) wasserstoffähnlich abgeschätzt. Diese Formel[3]) gibt für Wasserstoff den Absorptionskoeffizienten pro Atom:

$$a_n = \frac{1}{n^2} \cdot \frac{64\,\pi^4}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{m\,\varepsilon^{10}}{c \cdot h^6\,n^3\,\nu^3}. \tag{8}$$

Dabei ist m die Masse eines Elektrons. Dieser Ausdruck wird noch mit dem Boltzmann-Faktor

$$n^2 \cdot \frac{e^{x_n}}{Z_s}$$

multipliziert, der die Zahl der Atome im n-ten Quantenzustand pro Zahl sämtlicher Atome angibt. Dabei ist Z_s die Zahl sämtlicher Atome. Ferner ist

$$x_n = \frac{R \cdot h \cdot c \cdot Z^2}{k\,T \cdot n^2}. \tag{9}$$

---

[1]) Y. Sugiura, Journ. de phys. **8**, 114, 1927. — [2]) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923 und A. W. Maue, Ann. d. Phys. (5) **13**, 161, 1932. — [3]) Die Anregung zu dieser Abschätzung der höheren Zustände verdanke ich einer Mitteilung von Herrn Prof. A. Unsöld, Kiel.

Mit der Abkürzung

$$K(\nu) = \frac{64\,\pi^4}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{m \cdot \varepsilon^{10}}{c\,h^6\,\nu^3 \cdot Z_s} \tag{10}$$

ergibt sich

$$a_n = K(\nu) \cdot \frac{1}{n^5}\, e^{x_n}. \tag{11}$$

Dieser Ausdruck ist über sämtliche noch vorhandenen höheren Quantenzustände ($n > n^*$) zu summieren.

$$a = \sum_{n > n^*} a_n = K(\nu) \sum_{n > n^*} \frac{1}{n^5}\, e^{x_n}. \tag{12}$$

Die Summe wird nun durch ein Integral approximiert.

$$\sum \frac{\Delta n}{n^5}\, e^{x_n} \to -\frac{1}{2} \int e^{x_n} \cdot d\left(\frac{1}{n^2}\right) = -\frac{1}{2\,x_1} \int e^{x_n}\, \mathrm{d}\, x_n. \tag{13}$$

Da nur der kontinuierliche Absorptionskoeffizient berechnet wird, ist die Integration bis zur oberen Grenze Null zu erstrecken. Würde auch der kontinuierlich-kontinuierliche Absorptionskoeffizient dazu kommen, so müßte die Integration bis zur oberen Grenze ∞ erstreckt werden.

$$a = -\frac{1}{2\,x_1} \int_{x_f}^{0} e^{x_n}\, \mathrm{d}\, x_n \cdot K(\nu), \tag{14}$$

$$a = K(\nu) \cdot \frac{e^{x_f} - 1}{2\,x_1}. \tag{15}$$

Dabei entspricht x_f der Energie des ersten Quantenzustandes ($n > n^*$), der nicht mehr quantenmechanisch berücksichtigt ist. Es ergibt sich somit als endgültige Formel für den kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten die Summe aus den beiden Ausdrücken τ_a und a.

$$\tau = \frac{8\,\pi^3\,\varepsilon^2\,\nu}{3\,h\,c\,Z_s} \cdot \sum_{n=n_g}^{n^*} \sum_{l} \bar{l} \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}} \cdot C\left(\begin{smallmatrix} E, & l \\ n, & l' \end{smallmatrix}\right) + \frac{32\,\pi^4}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{m\,\varepsilon^{10}}{c\,h^6\,\nu^3} \cdot \frac{e^{x_f} - 1}{x_1 \cdot Z_s}\ ^{1}). \tag{16}$$

Mit Hilfe dieser Formel werden die numerischen Werte errechnet. τ ist eine Funktion von ν und T.

$$\tau = \tau(\nu, T).$$

---

[1]) n_g ist die Hauptquantenzahl des Grundzustandes.

3. *Die kontinuierlichen Eigenfunktionen.*

Für das Kontinuum werden durchgehend Wasserstoffeigenfunktionen benutzt. Für diese Eigenfunktionen ergibt sich allgemein folgender Ausdruck[1]):

$$U_l(E,\varrho) = \frac{i\,\psi_l(E)\,\varrho^l}{2} \int_{-i\sqrt{E}}^{i\sqrt{E}} e^{z\varrho}\,(z - i\sqrt{E})^{l-\frac{iB}{2\sqrt{E}}}\,(z + i\sqrt{E})^{l+\frac{iB}{2\sqrt{E}}}\,\mathrm{d}z.$$

Der Normierungsfaktor ist nach Fues gegeben durch den Ausdruck[2]):

$$\Psi^2(E) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{e^{\frac{3\pi B}{\sqrt{E}}}}{(2\sqrt{E})^{2l+1}} \cdot \frac{\prod_{t=0}^{\infty}\left(1 + \frac{1}{\frac{4E}{B^2}(t+l+1)^2}\right)}{(\Gamma(l+1))^2}.$$

Dieser Ausdruck läßt sich mit Hilfe der Wallisschen Produktdarstellung des $\sin x$ in folgenden umformen[3])[4]):

$$\Psi^2(E) = \frac{e^{\frac{2\pi B}{\sqrt{E}}}\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)}{\pi^2 B\,(2\sqrt{E})^{2l} \prod_{n=1}^{l}\left(1 + \frac{B^2}{4En^2}\right)} \cdot \frac{1}{(l!)^2}.$$

4. *Die diskreten Eigenfunktionen.*

Die Schrödinger-Gleichung heißt nach Abspaltung der Kugelfunktionen:

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\varrho^2} + \left(A + \frac{B}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right) R = 0. \tag{1}$$

Die Konstanten haben dabei folgende Bedeutung:

$$\varrho = \frac{r}{a_H}; \quad a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2},$$

$$A = \frac{E}{Rh}; \quad C = -k(k-1) = -l(l+1).$$

$$B = \frac{2Q}{\varrho} \quad (Q \text{ ist das Atomfeld}).$$

B ist jetzt durch das Hartree-Feld[5]) bestimmt. Die Integration der Gleichung (1) geschieht numerisch auf folgende Weise[6]). Man geht mit experi-

---

[1]) E. Fues, Ann. d. Phys. (4) **81**, 288, 1926. — [2]) E. Fues, ebenda (4) **81**, 303, 1926. — [3]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **54**, 376, 1929; W. Gordon, Ann. d. Phys. (5) **13**, 1050, 1932. — [4]) $B = \frac{2Q}{\varrho} = 2$ dauernd, da wasserstoffähnlich gerechnet ist. Q ist das Atomfeld. — [5]) Siehe Abschnitt 1. — [6]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **57**, 791, 1929.

mentellen Eigenwerten[1]) in die Schrödinger-Gleichung ein und löst sie für große Radien. Dann wird eine genaue Integration nach kleineren Radien hin vorgenommen. Führt man in Gleichung (1)

$$x = 2\sqrt{-A}\,\varrho$$

ein, so erhält (1) folgende Gestalt:

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\,x^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{B}{2\sqrt{-A}\,x} + \frac{C}{x^2}\right) R = 0. \tag{2}$$

Setzt man noch

$$\mu^2 = \tfrac{1}{4} - C; \quad \varkappa = \frac{B}{2\sqrt{-A}},$$

so ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\,x^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\varkappa}{x} + \frac{\frac{1}{4} - \mu^2}{x^2}\right) R = 0. \tag{3}$$

Diese Gleichung hat in großem Abstand vom Kern folgende Lösung[2]):

$$R_{\varkappa,\mu} \sim e^{-\frac{1}{2}x}\, x^{\varkappa}$$
$$\cdot\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\{\mu^2 - (\varkappa - \frac{1}{2})^2\}\,\{\mu^2 - (\varkappa - \frac{3}{2})^2\} \cdots \{\mu^2 - (\varkappa - n + \frac{1}{2})^2\}}{n!\, x^n}\right]. \tag{4}$$

Von dieser Lösung wird ausgegangen. Mit Hilfe einer numerischen Integrationsmethode von Störmer[3]) wird dann nach kleineren Werten von ϱ integriert. Das ϱ wird in Intervalle $\Delta\varrho$ geteilt. Für fünf je um $\Delta\varrho$ auseinanderliegende Werte von ϱ werden mit Hilfe der Lösung (4) fünf Werte von R bestimmt. Dann wird definiert:

$$\Delta R_k = R_{k+1} - R_k,$$
$$\Delta^2 R_k = \Delta R_{k+1} - \Delta R_k.$$

Weiterhin sei:

$$\xi_k = R_k'' \cdot (\Delta\varrho)^2,$$
$$\Delta \xi_k = \xi_{k+1} - \xi_k,$$
$$\Delta^2 \xi_k = \Delta \xi_{k+1} - \Delta \xi_k,$$
$$\Delta^3 \xi_k = \Delta^2 \xi_{k+1} - \Delta^2 \xi_k,$$
$$\Delta^4 \xi_k = \Delta^3 \xi_{k+1} - \Delta^3 \xi_k.$$

---

[1]) W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen mit 1, 2 und 3 Valenzelektronen. Berlin 1928. — [2]) Whittaker and Watson, Modern Analysis, Kap. 16, S. 337. — [3]) C. Störmer, Compt. rend. du congr. int. (math.) Straßburg, 1920.

Nach der Differentialgleichung (1) läßt sich ξ_n bestimmen. Es ist

$$\xi_n = -\left(A + \frac{B}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right) R_n \cdot (\Delta\varrho)^2.$$

Die $\Delta\xi$, $\Delta^2\xi$, $\Delta^3\xi$ und $\Delta^4\xi$ lassen sich so finden. Das nächste, also das sechste R, findet man mit Hilfe der charakteristischen Gleichung dieser Methode:

$$\Delta^2 R_{n-1} = \xi_n + \tfrac{1}{12}[\Delta^2\xi_{n-2} + \Delta^2\xi_{n-3} + \tfrac{12}{20}\Delta^4\xi_n].$$

Auf diese Weise geht es bis zu dem Wert ϱ, für den nach den Tabellen in 1. B eine variable Größe wird. Die Integration wird fortgesetzt bis zu $\varrho = 0$. Damit ist *numerisch* die unnormierte diskrete Eigenfunktion gefunden. Diese Eigenfunktion wird nun durch einen analytischen Ausdruck approximiert. Das geschieht deshalb, um die Matrixelemente analytisch ausrechnen zu können. Dieser analytische Ausdruck hat folgende Gestalt:

$$f = \frac{\varrho^{l+1}}{N_{R_{n_l}}} e^{-\sqrt{-A_{n_l}}\,\varrho} \cdot Q^{(2l+1)}_{(n+l)}\left(2\sqrt{-A_{n_l}}\,\varrho\right).$$

$Q^{(2l+1)}_{(n+l)}$ ist die $(2l+1)$-te Ableitung des $(n+l)$-ten Laguerre-Polynoms[1]). Hier werden aber nur Polynome verwendet, die eine dem Laguerre-Polynom ähnliche Gestalt besitzen. Durch Variation der Konstanten A_{nl} wird das Hauptmaximum der Eigenfunktion bestimmt. Die Konstanten im Polynom werden durch die Nullstellen der Eigenfunktion festgelegt. $N_{R_{n_l}}$ ist ein Normierungsfaktor, der sich auf folgende Weise bestimmt. Setzt man

$$f = \frac{1}{N_{R_{n_l}}} \cdot F(\varrho),$$

so gilt:

$$\frac{1}{N^2_{R_{n_l}}} \cdot a_H^3 \int_0^\infty \mathrm{d}\varrho\, F^2(\varrho) = 1,$$

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\varrho\, F^2(\varrho) = \frac{N^2_{R_{n_l}}}{a_H^3} = \frac{1}{a_H^3 N_r^2}.$$

Das Laguerre-Polynom p-ten Grades ist gegeben durch[2]):

$$L_p(\varrho) = (-1)^p\left(\varrho^p - \frac{p^2}{1!}\varrho^{p-1} + \frac{p^2(p-1)^2}{2!}\varrho^{p-2} + \cdots + (-1)^p p!\right).$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Wellenmech. Erg., S. 75. Braunschweig, 1930. (Wird jetzt immer als A. Sommerfeld, II. zitiert.) — [2]) A. Sommerfeld, II, S. 83.

5. Die diskret-kontinuierlichen Polarisationsmatrixelemente.

Die Grundlage für alle Überlegungen dieses Abschnitts bilden die Übergangswahrscheinlichkeiten eines wasserstoffähnlichen Systems von einem zum diskreten nach einem zum kontinuierlichen Teil des Eigenwertspektrums gehörenden Zustand.

Als Eigenfunktionen des kontinuierlichen Zustandes[1]) werden durchweg die Wasserstoffeigenfunktionen benutzt. Sie lauten in Polarkoordinaten

$$x + i\,y = r \sin\vartheta\, e^{i\varphi},$$
$$z = r\cos\vartheta$$

für einen Z-fach geladenen Kern:

$$\Psi_{E,\,l',\,m'}(r,\vartheta,\varphi) = N'_r N'_\vartheta N'_\varphi P_{l'}^{|m'|}(\cos\vartheta)\, e^{i\,m'\varphi}$$
$$\cdot\frac{i\,\varrho^{l'}}{2}\int_{-i\sqrt{E}}^{i\sqrt{E}} e^{z\,\varrho}\,(z-i\sqrt{E})^{l'-\frac{i\,B}{2\sqrt{E}}}\,(z+i\sqrt{E})^{l'+\frac{i\,B}{2\sqrt{E}}}\,\mathrm{d}z.$$

Die Normierungsfaktoren der Kugelfunktionen sind für die diskreten und kontinuierlichen Eigenfunktionen dieselben[2]). Es ist

$$N_\vartheta = \sqrt{\frac{(2\,l+1)\cdot(l-m)!}{2\cdot(l+m)!}},$$
$$N_\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\,\pi}}.$$

Die Eigenfunktionen des diskreten Zustandes[3]) lauten:

$$\Psi_{n,\,l,\,m}(r,\vartheta,\varphi) = N_r\, N_\varphi\, N_\vartheta \cdot P_l^{|m|}(\cos\vartheta)\, e^{i\,m\varphi}\, X_{n_l}(r).$$

Damit werden nun die diskret-kontinuierlichen Polarisationsmatrixelemente berechnet. Sie heißen[4]):

$$(x)^{n,\,l,\,m}_{E,\,l',\,m'} = \int x\,\overset{*}{\Psi}_{n,\,l,\,m}\cdot\Psi_{E,\,l',\,m'}\,\mathrm{d}\tau,$$
$$(y)^{n,\,l,\,m}_{E,\,l',\,m'} = \int y\,\overset{*}{\Psi}_{n,\,l,\,m}\cdot\Psi_{E,\,l',\,m'}\,\mathrm{d}\tau,$$
$$(z)^{n,\,l,\,m}_{E,\,l',\,m'} = \int z\,\overset{*}{\Psi}_{n,\,l,\,m}\cdot\Psi_{E,\,l',\,m'}\,\mathrm{d}\tau.$$

---

[1]) Kontinuumsgrößen werden immer gestrichen bezeichnet. — [2]) A. Sommerfeld, II, S. 64. — [3]) Alle Größen, die sich auf diskrete Zustände beziehen, werden ungestrichen bezeichnet. — [4]) A. Sommerfeld, II, S. 54.

Die Integration ist über den gesamten Raum zu erstrecken. Führt man das Volumenelement in Polarkoordinaten ein, so ergibt sich:

$$(x \pm i\,y)_{\substack{n,\,l,\,m\\E,\,l',\,m'}} = N_r N'_r N_\vartheta N'_\vartheta N_\varphi N'_\varphi$$
$$\cdot \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2\vartheta\, P_l^{|m|}(\cos\vartheta)\, P_{l'}^{|m'|}(\cos\vartheta)\, e^{i(m'-m\pm 1)\varphi}\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi \cdot C_{\binom{n,\,l,\,m}{E,\,l',\,m'}}.$$

$$(z)_{\substack{n,\,l,\,m\\E,\,l',\,m'}} = N_r N'_r N_\vartheta N'_\vartheta \cdot N_\varphi N'_\varphi$$
$$\cdot \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \cos\vartheta \sin\vartheta\, P_l^{|m|}(\cos\vartheta)\, P_{l'}^{|m'|}(\cos\vartheta)\, e^{i(m'-m)\varphi}\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi \cdot C_{\binom{n,\,l,\,m}{E,\,l',\,m'}}.$$

Dabei ist folgende Abkürzung eingeführt:

$$C_{\binom{n,\,l,\,m}{E,\,l',\,m'}} = \int_0^{\infty} r^2\,\mathrm{d}r\, X_{n_l}(r)\, X_{E,\,l'}(r),$$

wobei

$$X_{E,\,l'}(\varrho) = \frac{i\,\varrho^{l'}}{2} \int_{-i\sqrt{E}}^{+i\sqrt{E}} e^{z\varrho}\,(z - i\sqrt{E})^{l' - \frac{iB}{2\sqrt{E}}}\,(z + i\sqrt{E})^{l' + \frac{iB}{2\sqrt{E}}}\,\mathrm{d}z.$$

ist. Die Integrationen nach φ und ϑ lassen sich sofort ausführen. Es ist[1]):

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m\pm 1)\varphi}\,\mathrm{d}\varphi = \begin{cases} 0 & \text{für } m'-m\pm 1 \neq 0,\\ 2\pi & \text{„ } m'-m\pm 1 = 0,\end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi}\,\mathrm{d}\varphi = \begin{cases} 0 & \text{für } m'-m \neq 0,\\ 2\pi & \text{„ } m'-m = 0.\end{cases}$$

Also folgt:

$$m' = m \mp 1\ ^{2}), \quad \text{für } (x \pm i\,y)_{\substack{n,\,l,\,m\\E,\,l',\,m'}},$$

$$m' = m, \quad \text{für } (z)_{\substack{n,\,l,\,m\\E,\,l',\,m'}}.$$

$$K_{\substack{l,\,l'\\m,\,m'}} = \int_0^{\pi} \sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\, P_l^{|m|}(\cos\vartheta)\, P_{l'}^{|m\mp 1|}(\cos\vartheta),$$

$$K_{\substack{l,\,l'\\m,\,m'}} = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \begin{cases} -\dfrac{(l-m-1)(l-m)}{2l-1}; & (m' = m+1)\\ +\dfrac{1}{2l-1}; & (m' = m-1). \end{cases}$$

Das gilt beides, wenn $l' = l-1$, d. h. $l > l'$ ist. Für $l' = l+1$, d. h. $l < l'$, muß man von den Relationen

$$K_{\substack{l',\,l\\m',\,m}} = K_{\substack{l,\,l'\\m,\,m'}}$$

[1]) A. Sommerfeld, II, S. 65. — [2]) Auswahlregeln für m.

Gebrauch machen. Das gibt folgende vier Formeln:

$$K = -\frac{2}{4l^2-1}\cdot\frac{(l+m)!}{(l-m-2)!}, \quad \text{wenn} \begin{cases} l' = l-1 \\ m' = m+1, \end{cases}$$

$$K = \frac{2}{(2l+1)(2l+3)}\cdot\frac{(l+m+2)!}{(l-m)!}, \quad \text{wenn} \begin{cases} l' = l+ \\ m' = m+ \end{cases}$$

$$K = \frac{2}{4l^2-1}\cdot\frac{(l+m)!}{(l-m)!}, \quad \text{wenn} \begin{cases} l' = l-1, \\ m' = m-1, \end{cases}$$

$$K = \frac{-2}{(2l+1)(2l+3)}\cdot\frac{(l+m)!}{(l-m)!}, \quad \text{wenn} \begin{cases} l' = l+1, \\ m' = m-1. \end{cases}$$

Ebenso ist:

$$J = \int_0^\pi \sin\vartheta\cos\vartheta\, P_l^{|m|}\cos\vartheta)\, P_{l'}^{|m|}(\cos\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta^{1}),$$

$$J = \frac{2}{4l^2-1}\cdot\frac{(l+m)!}{(l-m-1)!}, \quad \text{wenn } l' = l-1,$$

$$J = \frac{2}{(2l+1)(2l+3)}\cdot\frac{(l+m+1)!}{(l-m)!}, \quad \text{wenn } l' = l+1.$$

Werden noch die Normierungsfaktoren ausführlich geschrieben, so ergeben sich endgültig für die Polarisationsmatrixelemente folgende Ausdrücke:

$$(x \mp i y)^{n,\,l,\,m}_{E,\,l-1,\,m\pm1} = \mp N_r N_r' \cdot \sqrt{\frac{(l\mp m-1)(l\mp m)}{(2l-1)(2l+1)}}\cdot C_{(E,\,l-1)}^{(n,\,l)},$$

$$(x \mp i y)^{n,\,l,\,m}_{E,\,l+1,\,m\pm1} = \pm N_r N_r' \cdot \sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\cdot C_{(E,\,l+1)}^{(n,\,l)},$$

$$(z)^{n,\,l,\,m}_{E,\,l-1,\,m} = N_r N_r' \cdot \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}\cdot C_{(E,\,l-1)}^{(n,\,l)},$$

$$(z)^{n,\,l,\,m}_{E,\,l+1,\,m} = N_r N_r' \cdot \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}\cdot C_{(E,\,l+1)}^{(n,\,l)}.$$

Nun wird die Summe der Absolutquadrate der Matrixelemente gebildet und sofort über m summiert, wobei m den Wertebereich

$$|m| \leqq l$$

durchlaufen darf[2]). Es sind die Sprünge zu beachten:

$$l \to l-1,$$
$$l \to l+1.$$

---

[1]) A. Sommerfeld, II, S. 66 und 67. — [2]) Die Rechnung mit negativem m bedeutet, daß $e^{i\,m\,\varphi}$ wie $e^{-i\,m\,\varphi}$ gleichberechtigt zu beachten sind.

Die Summe ergibt nun in beiden Fällen folgende Werte[1]):

$$\sum = l \qquad \text{für } l \to l-1,$$
$$\sum = l+1 \text{ für } l \to l+1.$$

Es läßt sich also, wenn unter $[l]$ immer die größere der beiden Zahlen l und l' verstanden wird[2]), allgemein schreiben

$$\{|x|^2 + |y|^2 + |z|^2\}_{\binom{n,\,l}{E,\,l\mp 1}} = N_r^2 N_r'^2 \cdot C^2_{\binom{n,\,l}{E,\,l\mp 1}} \cdot [l].$$

Der Ausdruck $C^2_{\binom{n,\,l}{E,\,l\mp 1}}$ geht nun, falls statt

$$r = a_H \cdot \varrho$$

eingeführt wird, über in[3]):

$$a_H^2 \cdot C^2_{\binom{n,\,l}{E,\,l\mp 1}}.$$

Dabei sind die Normierungsfaktoren schon berücksichtigt, und es ist:

$$C = \int_0^\infty \varrho^3 X_{n_l} \cdot X_{E,\,l\mp 1}\, \mathrm{d}\varrho.$$

Die X sind die Eigenfunktionen, die der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 X}{\mathrm{d}\varrho^2} + \frac{2}{\varrho}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}\varrho} + \left(A + \frac{B}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right) X = 0$$

gehorchen. Nach Einsetzen der Eigenfunktionen ergibt sich für C folgender Ausdruck[3]):

$$C = \frac{i\varrho^{l'}}{2} \int_0^\infty \int_{-i\sqrt{E}}^{+i\sqrt{E}} \varrho^{3+l'} e^{(z-\sqrt{-A_{n_l}})\varrho} Q^{(2l+1)}_{(n+l)}\left(2\sqrt{-A_{n_l}}\,\varrho\right) \mathrm{d}\varrho$$
$$\cdot (z - i\sqrt{E})^{\frac{i}{2}\frac{B}{\sqrt{E}} - l'} (z + i\sqrt{E})^{l' + \frac{i}{2}\frac{B}{\sqrt{E}}}\, \mathrm{d}z.$$

Die Integration nach ϱ läßt sich sofort ausführen. Denn es treten Ausdrücke folgender Art auf:

$$\int_0^\infty \varrho^k e^{(z-\sqrt{-A_{n_l}})\varrho}\, \mathrm{d}\varrho = \frac{(-1)^{k+1} \cdot k!}{(z - \sqrt{-A_{n_l}})^{k+1}}.$$

Diese Ausdrücke gehen in das Integral nach z ein:

$$S(E) = \frac{(-1)^{k+1} i \cdot k!}{2} \int_{-i\sqrt{E}}^{+i\sqrt{E}} \frac{(z - i\sqrt{E})^{l' - \frac{i}{2}\frac{B}{\sqrt{E}}} (z + i\sqrt{E})^{l' + \frac{i}{2}\frac{B}{\sqrt{E}}}\, \mathrm{d}z}{(z - \sqrt{-A_{n_l}})^{k+1}}.$$

---

[1]) R. Courant, Diff. u. Integralrechnung I, S. 19, Berlin 1929 und A. Sommerfeld, II, S. 68. — [2]) Y. Sugiura, Journ. de phys. **8**, 113, 1927. — [3]) Vgl Abschnitt 4

Folgende Abkürzungen werden eingeführt:

$$\sqrt{E} = a; \quad \frac{B}{2\sqrt{E}} = b; \quad \sqrt{-A_{n_l}} = c,$$

$$S(E) = \frac{(-1)^{k+1} \cdot i \cdot k!}{2} \int_{-ia}^{+ia} \frac{(z - ia)^{l'-ib} (z + ia)^{l'+ib} \, dz}{(z - C)^{k+1}}.$$

Das Integral wird nach der Residuummethode gelöst. Es ergibt sich folgender Wert dafür:

$$S(E) = \frac{\pi (-1)^{k+1}}{1 - e^{4\pi b}} \cdot \left\{ \frac{d^k}{dz^k} [(z - ia)^{l'-ib} (z + ia)^{l'+ib}]_{z=c} \right\}.$$

Also entsteht endgültig für die über m summierten, quadrierten Matrixelemente folgender Ausdruck:

$$\{|x|^2 + |y|^2 + |z|^2\}_{\substack{n, l \\ E, l \mp 1}} = \frac{\pi^2 \cdot a_H^2 \cdot [l]}{(1 - e^{4\pi b})^2}$$

$$\left| \sum_k \left\{ \frac{d^k}{dz^k} \cdot [(z - ia)^{l'-ib} (z + ia)^{l'+ib}]_{z=c} \right\} \right|^2.$$

Dabei ist die Summe so zu verstehen, daß über alle vorkommenden k-Werte addiert wird. Das Matrixelement ist eine Summe von Ausdrücken der Form $S(E)$ mit gewissen Zahlenkoeffizienten.

6. *Numerische Auswertung.*

1. *Die berechneten Eigenfunktionen.*

a) Lithium. Für Lithium wurden die Eigenfunktionen des Grundzustandes, R_{2_0}, und des Zustandes 3_1, R_{3_1}, von Trumpy[1]) übernommen. R_{3_2} wurde H-ähnlich mit Hilfe der Formel aus Abschnitt 4, S. 629, gerechnet R_{2_1} und R_{3_0} wurden nach der Störmerschen Methode bestimmt. Die Eigenfunktionen sind sämtlich normiert. Die Anzahl der Nullstellen ist durch die radiale Quantenzahl[2]) bestimmt. Sie wird mit n_r bezeichnet. Es ist

$$n_r = n - l - 1.$$

Die Eigenfunktion ist nur bis $\varrho = 0{,}4$ aufgeschrieben, da sie, wenn das Verfahren weiter fortgesetzt wird, schlecht konvergiert. Man müßte das Lithiumfeld zwischen $\varrho = 1$ und 0 verändern[1]), um die Grenzbedingung der Funktion zu erfüllen (vgl. Fig. 1).

---

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **61**, 54, 1930. — [2]) A. Sommerfeld, II, S. 86.

Tabelle 6.

ϱ	R_{2_1}	ϱ	R_{2_1}	ϱ	R_{2_1}
0,4	0,011	1,9	0,2403	16	0,0164
0,5	0,0265	2,0	0,2551	17	0,0111
0,6	0,0425	3	0,3686	18	0,0074
0,7	0,0588	4	0,4817	19	0,0049
0,8	0,0754	5	0,4501	20	0,0032
0,9	0,0921	6	0,3921	21	0,0021
1,0	0,1087	7	0,3184	22	0,0014
1,1	0,1252	8	0,2540	23	0,0009
1,2	0,1414	9	0,1942	24	0,0006
1,3	0,1572	10	0,1411	25	0,0004
1,4	0,1728	11	0,1020	26	0,00027
1,5	0,1880	12	0,0725	27	0,00017
1,6	0,2026	13	0,0507	28	0,00011
1,7	0,2167	14	0,0321	29	0,00007
1,8	0,2302	15	0,0241	30	0,00005

Tabelle 7. (Fig. 2.)

ϱ	R_{3_0}	ϱ	R_{3_0}	ϱ	R_{3_0}
0,0		1,7	− 0,2203	16	+ 0,1586
0,1	+ 0,0616	1,8	− 0,2279	17	+ 0,1292
0,2	+ 0,0739	1,9	− 0,2333	18	+ 0,1038
0,3	+ 0,0699	2,0	− 0,2365	19	+ 0,0832
0,4	+ 0,0568	3	− 0,2490	20	+ 0,0663
0,5	+ 0,0389	4	− 0 1304	21	+ 0,0522
0,6	+ 0,0186	5	+ 0,0377	22	+ 0,0410
0,7	− 0,0116	6	+ 0,1619	23	+ 0,0320
0,8	− 0,0415	7	+ 0,2573	24	+ 0,0251
0,9	− 0,0705	8	+ 0,3172	25	+ 0,0191
1,0	− 0,0972	9	+ 0,3448	26	+ 0,0144
1,1	− 0,1224	10	+ 0,3465	27	+ 0,0108
1,2	− 0,1451	11	+ 0,3293	28	+ 0,0080
1,3	− 0,1653	12	+ 0,2995	29	+ 0,0059
1,4	− 0,1828	13	+ 0,2642	30	+ 0,0043
1,5	− 0,1978	14	+ 0,2273		
1,6	− 0,2103	15	+ 0,1915		

b) Natrium. Hier wurden R_{3_0}, R_{3_1} und R_{4_1} von Trumpy[1]) übernommen. R_{3_2}, R_{4_2} und R_{4_3} werden H-ähnlich gerechnet. Das ist möglich, weil die effektiven

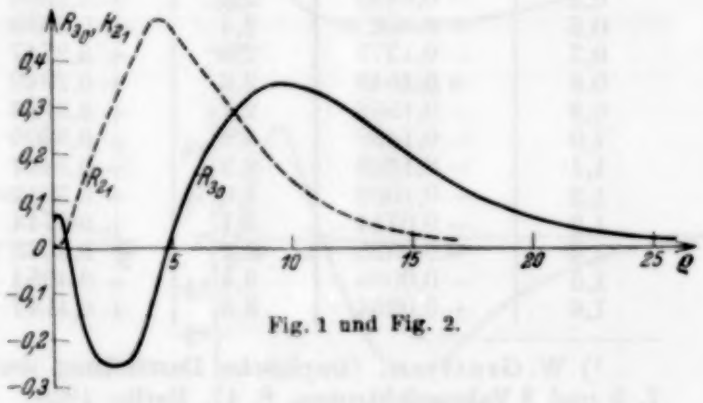


Fig. 1 und Fig. 2.

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **61**, 54, 1930.

Tabelle 8. (Fig 3.)

ϱ	R_{40}	ϱ	R_{40}	ϱ	R_{40}
0,1	+ 0,0214	1,5	+ 0,1828	7	− 0,2231
0,2	− 0,0391	1,6	+ 0,1993	8	− 0,2900
0,3	− 0,0719	1,7	+ 0,2093	9	− 0,3263
0,4	− 0,0765	1,8	+ 0,2168	10	− 0,3367
0,5	− 0,0625	1,9	+ 0,2225	11	− 0,3293
0,6	− 0,0351	2,0	+ 0,2261	12	− 0,3087
0,7	− 0,0037	2,1	+ 0,2302	13	− 0,2833
0,8	+ 0,0280	2,2	+ 0,2359	14	− 0,2510
0,9	+ 0,0584	2,3	+ 0,2370	15	− 0,2189
1,0	+ 0,0865	2,4	+ 0,2383	16	− 0,1889
1,1	+ 0,1120	3,0	+ 0,2419	17	− 0,1623
1,2	+ 0,1347	4	+ 0,1198	18	− 0,1400
1,3	+ 0,1548	5	− 0,0046	19	− 0,1221
1,4	+ 0,1722	6	− 0,1251	20	− 0,0974

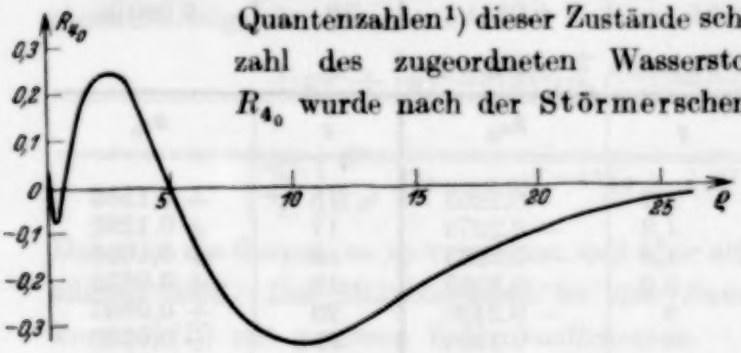


Fig. 3.

Quantenzahlen[1]) dieser Zustände schon mit der Hauptquantenzahl des zugeordneten Wasserstoffterms übereinstimmen. R_{4_0} wurde nach der Störmerschen Methode bestimmt.

c) Kalium. Hier wurden R_{4_0}, R_{4_1}, R_{4_2}, R_{5_0}, R_{5_1}, R_{5_2} nach der Störmerschen Methode berechnet. R_{4_3}, R_{5_3}, R_{5_4} wurden H-ähnlich dargestellt.

Tabelle 9. (Fig. 4.)

	R_{40}	ϱ	R_{40}	ϱ	R_{40}
0,00		1,7	+ 0,0591	3,6	+ 0,4220
0,05	− 0,0024	1,8	+ 0 0908	3,7	+ 0,4285
0,1	+ 0,0095	1,9	+ 0,1214	3,8	+ 0,4340
0,2	+ 0,0867	2,0	+ 0,1507	3,9	+ 0,4386
0,3	+ 0,0719	2,1	+ 0,1786	4,0	+ 0,4424
0,4	+ 0,0145	2,2	+ 0,2049	5	+ 0,4717
0,5	− 0,0493	2,3	+ 0,2296	6	+ 0,4016
0,6	− 0,1022	2,4	+ 0,2530	7	+ 0,3247
0,7	− 0,1375	2,5	+ 0,2747	8	+ 0,2574
0,8	− 0,1548	2,6	+ 0,2949	9	+ 0,1829
0,9	− 0,1566	2,7	+ 0,3136	10	+ 0,1260
1,0	− 0,1460	2,8	+ 0,3309	11	+ 0,0841
1,1	− 0,1268	2,9	+ 0,3467	12	+ 0,0537
1,2	− 0,1009	3,0	+ 0,3612	13	+ 0,0316
1,3	− 0,0714	3,1	+ 0,3744	14	+ 0,0147
1,4	− 0,0395	3,2	+ 0,3863	15	+ 0,0009
1,5	− 0,0066	3,4	+ 0,4064		
1,6	+ 0,0264	3,5	+ 0,4147		

[1]) W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen mit 1, 2 und 3 Valenzelektronen, S. 47, Berlin 1928.

Tabelle 10. (Fig. 5.)

ϱ	R_{41}	ϱ	R_{41}	ϱ	R_{41}
0,0	+ 0,065	1,5	− 0,037	3	+ 0,328
0,1	+ 0,105	1,6	− 0,009	4	+ 0,393
0,2	+ 0,075	1,7	+ 0,018	5	+ 0,419
0,3	+ 0,0003	1,8	+ 0,045	6	+ 0,397
0,4	− 0,076	1,9	+ 0,072	7	+ 0,348
0,5	− 0,138	2,0	+ 0,099	8	+ 0,298
0,6	− 0,176	2,1	+ 0,125	9	+ 0,248
0,7	− 0,194	2,2	+ 0,151	10	+ 0,195
0,8	− 0,192	2,3	+ 0,176	12	+ 0,118
0,9	− 0,177	2,4	+ 0,200	14	+ 0,067
1,0	− 0,151	2,5	+ 0,219	16	+ 0,036
1,1	− 0,135	2,6	+ 0,246	18	+ 0,019
1,2	− 0,114	2,7	+ 0,268	20	+ 0,009
1,3	− 0,090	2,8	+ 0,282	22	+ 0,004
1,4	− 0,064	2,9	+ 0,309	24	+ 0,002

Tabelle 11. (Fig. 6.)

ϱ	R_{42}	ϱ	R_{42}	ϱ	R_{42}
0,0		2,4	− 0,233	12	− 0,221
0,2	+ 0,218	2,6	− 0,241	14	− 0,171
0,4	+ 0,132	2,8	− 0,246	16	− 0,125
0,6	+ 0,093	3,0	− 0,250	18	− 0,088
0,8	+ 0,048	3,2	− 0,254	20	− 0,059
1,0	− 0,006	3,4	− 0,258	22	− 0,038
1,2	− 0,058	3,6	− 0,262	24	− 0,023
1,4	− 0,109	3,8	− 0,267	26	− 0,014
1,6	− 0,151	4,0	− 0,271	28	− 0,008
1,8	− 0,183	6	− 0,319	30	− 0,005
2,0	− 0,206	8	− 0,308		
2,2	− 0,224	10	− 0,270		

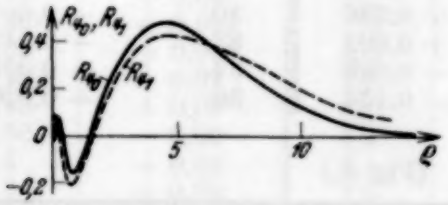


Fig. 4 und 5.

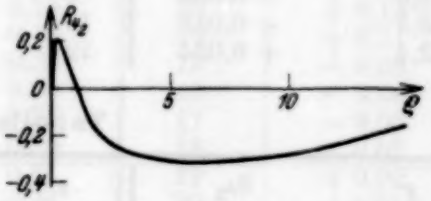


Fig. 6.

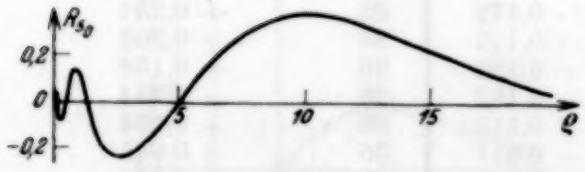


Fig. 7.

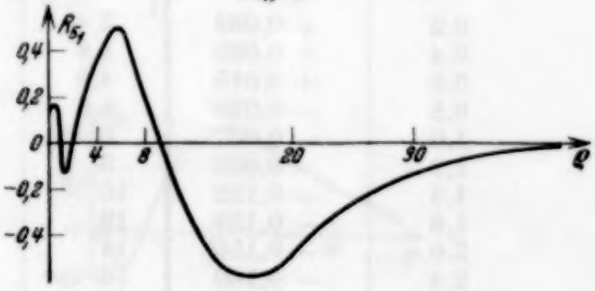


Fig. 8.

Tabelle 12. (Fig. 7.)

ϱ	R_{S_0}	ϱ	R_{S_0}	ϱ	R_{S_0}
0,0		2,0	− 0,198	3,9	− 0,142
0,1	+ 0,031	2,1	− 0,221	4,0	− 0,130
0,2	− 0,056	2,2	− 0,228	5	− 0,0008
0,3	− 0,073	2,3	− 0,233	6	+ 0,131
0,4	+ 0,013	2,4	− 0,236	7	+ 0,238
0,5	+ 0,072	2,5	− 0,238	8	+ 0,311
0,6	+ 0,114	2,6	− 0,2378	9	+ 0,341
0,7	+ 0,135	2,7	− 0 2374	10	+ 0 362
0,8	+ 0,139	2,8	− 0,235	11	+ 0,352
0 9	+ 0 129	2,9	− 0,232	12	+ 0,327
1,0	+ 0,108	3,0	− 0,227	13	+ 0,291
1,2	+ 0,048	3,1	− 0,221	14	+ 0,251
1,3	+ 0,0148	3,2	− 0,214	15	+ 0,210
1,4	− 0,019	3,3	− 0,206	16	+ 0,169
1,5	− 0,053	3,4	− 0,196	17	+ 0,130
1,6	− 0,086	3,5	− 0 186	18	+ 0,094
1,7	− 0,117	3,6	− 0,175	19	+ 0,062
1,8	− 0,143	3,7	− 0,165	20	+ 0,025
1,9	− 0,173	3,8	− 0,154		

Tabelle 13. (Fig. 8.)

ϱ	R_{S_1}	ϱ	R_{S_1}	ϱ	R_{S_1}
		2,6	+ 0,055	14	− 0,266
0,4	+ 0,081	2,8	+ 0,075	16	− 0,283
0,6	+ 0,083	3,0	+ 0,093	18	− 0,275
0,8	+ 0,050	3,2	+ 0,111	20	− 0,233
1,0	− 0,017	3,4	+ 0,126	22	− 0,182
1,2	− 0,027	3,6	+ 0,140	24	− 0,144
1,4	− 0,068	3,8	+ 0,152	26	− 0,110
1,6	− 0,050	4,0	+ 0,162	28	− 0,084
1,8	− 0,030	6	+ 0,246	30	− 0,060
2,0	− 0,008	8	+ 0,092	32	− 0,042
2,2	+ 0,013	10	− 0,048	34	− 0,029
2,4	+ 0,034	12	− 0,184	36	− 0,020

Tabelle 14. (Fig. 9.)

ϱ	R_{S_2}	ϱ	R_{S_2}	ϱ	R_{S_2}
0,2	+ 0,089	3,4	− 0,168	20	+ 0,252
0,4	+ 0,035	3,8	− 0,172	22	+ 0,231
0,6	+ 0,010	4,0	− 0,173	24	+ 0,201
0,8	− 0,029	4,6	− 0,180	26	+ 0,168
1,0	− 0,067	6	− 0,182	28	+ 0,134
1,2	− 0,098	8	− 0,114	30	+ 0,104
1,4	− 0,122	10	− 0,011	36	+ 0,045
1,6	− 0,139	12	+ 0,094	38	+ 0,034
2,0	− 0,156	14	+ 0,180	40	+ 0,026
2,4	− 0,160	16	+ 0,236		
3,0	− 0,165	18	+ 0,257		

d) Rubidium. Hier wurden R_{51}, R_{60}, R_{61}, R_{62} nach der Störmerschen Methode berechnet. R_{50} sandte mir Herr Hartree zu. R_{53}, R_{63}, R_{64}, R_{54}, R_{65} wurden H-ähnlich gerechnet.

Tabelle 15. (Fig. 10.)

ϱ	R_{50}	ϱ	R_{50}	ϱ	R_{50}
0,00	0	1,4	− 0,1623	7	+ 0,3843
0,02	+ 0,0354	1,6	− 0,1273	8	+ 0,3223
0,1	− 0,0534	1,8	− 0,0803	9	+ 0,2582
0,12	− 0,0605	2,0	− 0,0269	10	+ 0,2003
0,2	− 0,0173	2.2	+ 0,0273	12	+ 0,1118
0,3	+ 0,0669	2.4	+ 0,0811	14	+ 0,0583
0,4	+ 0,0971	2.6	+ 0,1322	16	+ 0,0289
0,5	+ 0,0754	2,8	+ 0,1799	18	+ 0,0130
0,6	+ 0,0269	3,0	+ 0,2235	20	+ 0,0061
0,7	− 0,0285	3,5	+ 0,3145	22	+ 0,0029
0,8	− 0,0799	4,0	+ 0,3786	24	+ 0,0012
0,9	− 0,1218	4,5	+ 0,4189	26	+ 0,0004
1,0	− 0,1794	5,0	+ 0,4393		
1,2	− 0,1738	6,0	+ 0,4296		

Tabelle 16. (Fig. 11.)

ϱ	R_{51}	ϱ	R_{51}	ϱ	R_{51}
0,00		1,2	+ 0,11	6	− 0,40
0,05	+ 0,05	1,4	+ 0,08	7	− 0,39
0,10	+ 0,04	1,6	+ 0,05	8	− 0,36
0,15	− 0,03	1,8	+ 0,005	9	− 0,31
0,20	− 0,05	2.0	− 0,01	10	− 0,26
0,25	− 0,08	2,2	− 0,07	11	− 0,22
0,30	− 0,091	2,4	− 0,11	12	− 0,17
0,35	− 0,090	2,6	− 0,15	13	− 0,14
0,40	− 0.07	2,8	− 0,18	14	− 0,11
0,45	− 0,05	3,0	− 0,21	15	− 0,08
0,50	− 0,02	3,2	− 0,24	16	− 0,06
0,6	+ 0,04	3,4	− 0,27	17	− 0,05
0,7	+ 0,09	3,6	− 0,29	18	− 0,03
0,8	+ 0,11	3,8	− 0,31	19	− 0,02
0,9	+ 0,12	4.0	− 0,33	20	− 0,016
1,0	+ 0,13	5,0	− 0.38		

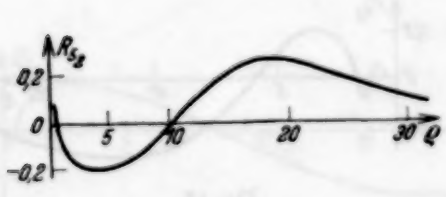


Fig. 9.

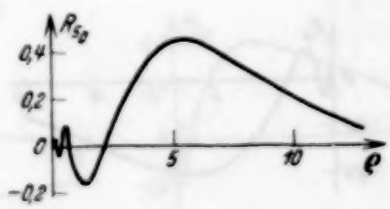


Fig. 10.

Tabelle 17. (Fig. 12.)

ϱ	R_{ε_0}	ϱ	R_{ε_0}	ϱ	R_{ε_0}
0.0		3,0	+ 0,199	17	− 0,208
0,1	+ 0,002	3,5	+ 0,208	18	− 0,178
0,2	− 0,003	4,0	+ 0,193	19	− 0,150
0,3	− 0,001	4,5	+ 0,160	20	− 0,125
0,4	+ 0,002	5,0	+ 0,114	21	− 0,103
0,5	+ 0,025	6	+ 0,005	22	− 0,084
0,6	+ 0,031	7	− 0,106	23	− 0,068
0,7	+ 0,036	8	− 0,200	24	− 0,052
0,8	+ 0,046	9	− 0,278	25	− 0,043
0,9	+ 0,024	10	− 0,314	26	− 0,034
1,0	+ 0,0001	11	− 0,334	28	− 0,020
1,2	− 0,034	12	− 0,335	29	− 0,015
1,5	− 0,090	13	− 0,322	30	− 0,012
1,7	− 0,053	14	− 0,299		
2,0	+ 0,089	15	− 0,271		
2,5	+ 0,161	16	− 0,239		

Tabelle 18. (Fig. 13.)

ϱ	R_{ε_1}	ϱ	R_{ε_1}	ϱ	R_{ε_1}
0,00		4	− 0,150	23	+ 0,195
0,03	+ 0,020	5	− 0,192	24	+ 0,172
0,06	+ 0,023	6	− 0,189	25	+ 0,151
0,09	+ 0,019	7	− 0,149	26	+ 0,132
0,1	+ 0,016	8	− 0,087	27	+ 0,114
0,2	− 0,018	9	− 0,012	28	+ 0,098
0,3	− 0,036	10	+ 0,063	29	+ 0,083
0,4	− 0,023	11	+ 0,134	30	+ 0,071
0,5	− 0,002	12	+ 0,194	31	+ 0,060
0,6	+ 0,023	13	+ 0,241	32	+ 0,050
0,7	+ 0,045	14	+ 0,276	33	+ 0,042
0,8	+ 0,061	15	+ 0,298	34	+ 0,035
0,9	+ 0,071	16	+ 0,308	35	+ 0,029
1,0	+ 0,075	17	+ 0,310	36	+ 0,024
1,5	+ 0,073	18	+ 0,304	37	+ 0,019
2,0	+ 0,027	19	+ 0,286	38	+ 0,016
2,5	− 0,027	20	+ 0,264	39	+ 0,013
3,0	− 0,076	21	+ 0,242	40	+ 0,010
3,5	− 0,118	22	+ 0,218		

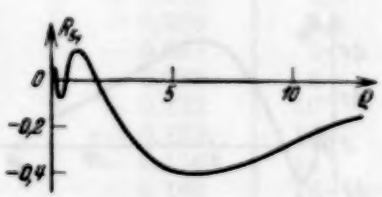


Fig. 11.

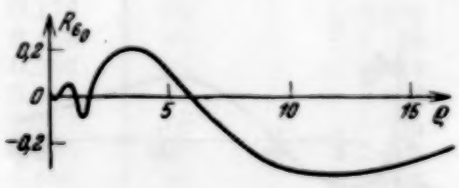


Fig. 12.

Tabelle 19. (Fig. 14.)

ϱ	R_{62}	ϱ	R_{62}	ϱ	R_{62}
0,00		4	+ 0,173	22	− 0,231
0,02	+ 0,011	5	+ 0,155	23	− 0,210
0,04	+ 0,022	6	+ 0,132	24	− 0,198
0,06	− 0,005	7	+ 0,093	25	− 0,175
0,08	− 0,010	8	+ 0,042	26	− 0,163
0,10	− 0,042	9	− 0,015	27	− 0,140
0,15	− 0,063	10	− 0,063	28	− 0,130
0,20	− 0,068	11	− 0,112	29	− 0,117
0,40	+ 0,009	12	− 0,154	30	− 0,101
0,60	+ 0,066	13	− 0,185	32	− 0,077
0,80	+ 0,112	14	− 0,212	34	− 0,055
1,0	+ 0,143	15	− 0,235	36	− 0,041
1,2	+ 0,160	16	− 0,255	38	− 0,026
1,4	+ 0,168	17	− 0,260	40	− 0,019
1,6	+ 0,171	18	− 0,267	42	− 0,013
1,8	+ 0,182	19	− 0,259	44	− 0,009
2,0	+ 0,1925	20	− 0,257	46	− 0,006
3,0	+ 0,199	21	− 0,237		

Tabelle 20. (Fig. 15.)

ϱ	R_{52}	ϱ	R_{52}	ϱ	R_{52}
0,01	+ 0,032	0,24	− 0,096	4	+ 0,391
0,02	+ 0,052	0,26	− 0,089	5	+ 0,352
0,03	+ 0,077	0,28	− 0,081	6	+ 0,321
0,04	+ 0,093	0,30	− 0,073	7	+ 0,281
0,05	+ 0,073	0,35	− 0,052	8	+ 0,246
0,06	− 0,010	0,40	− 0,029	9	+ 0,210
0,07	− 0,093	0,45	− 0,006	10	+ 0,177
0,08	− 0,147	0,50	+ 0,015	11	+ 0,147
0,09	− 0,197	0,6	+ 0,059	12	+ 0,120
0,10	− 0,236	0,7	+ 0,100	13	+ 0,098
0,12	− 0,211	0,8	+ 0,135	14	+ 0,077
0,14	− 0,186	0,9	+ 0,166	15	+ 0,060
0,16	− 0,163	1,0	+ 0,191	16	+ 0,046
0,18	− 0,138	1,5	+ 0,300	17	+ 0,035
0,20	− 0,111	2,0	+ 0,385	18	+ 0,026
0,22	− 0,104	3,0	+ 0,418	19	+ 0,020

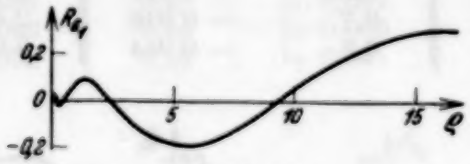


Fig. 13.

Fig. 14.

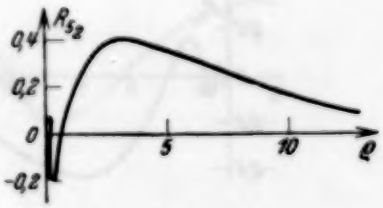


Fig. 15.

e) Cäsium. Nach der Störmerschen Methode wurden R_{6_1}, R_{6_2}, R_{7_0}, R_{7_1}, R_{7_2} berechnet. R_{6_0} erhielt ich von Herrn Hartree. R_{6_3}, R_{6_4}, R_{6_5}, R_{7_3}, R_{7_4}, R_{7_5}, R_{7_6} wurden H-ähnlich gerechnet.

Tabelle 21. (Fig. 16.)

ϱ	R_{6_0}	ϱ	R_{6_0}	ϱ	R_{6_0}
0,000		1,6	+ 0,1665	6,5	− 0,423
0,015	+ 0,026	1,8	+ 0,152	7,0	− 0,409
0,08	− 0,044	2,0	+ 0,115	7,5	− 0,388
0,10	− 0,037	2,2	+ 0,076	8,0	− 0,363
0,20	+ 0,056	2,4	+ 0,029	9	− 0,307
0,24	+ 0,065	2,6	− 0,018	10	− 0,246
0,30	+ 0,045	2,8	− 0,066	11	− 0,195
0,4	− 0,027	3,0	− 0,112	12	− 0,149
0,5	− 0,083	3,2	− 0,155	13	− 0,113
0,6	− 0,098	3,4	− 0,196	14	− 0,084
0,7	− 0,078	3,6	− 0,233	15	− 0,065
0,8	− 0,039	3,8	− 0,267	16	− 0,045
0,9	+ 0,083	4,0	− 0,297	17	− 0,027
1,0	+ 0,054	4,5	− 0,357	18	− 0,011
1,1	+ 0,095	5,0	− 0,397	19	− 0,009
1,2	+ 0,128	5,5	− 0,420	20	− 0,005
1,4	+ 0,166	6,0	− 0,427	21	− 0,003

Tabelle 22. (Fig. 17.)

ϱ	R_{6_1}	ϱ	R_{6_1}	ϱ	R_{6_1}
0,00		0,24	+ 0,012	0,9	− 0,066
0,02	+ 0,014	0,26	+ 0,021	1,0	− 0,081
0,04	+ 0,005	0,28	+ 0,029	1,2	− 0,094
0,06	− 0,002	0,30	+ 0,036	1,4	− 0,086
0,08	− 0,010	0,32	+ 0,042	1,6	− 0,063
0,10	− 0,014	0,34	+ 0,046	1,8	− 0,033
0,12	− 0,0168	0,36	+ 0,047	2,0	− 0,0001
0,14	− 0,0160	0,38	+ 0,046	2,2	+ 0,040
0,16	− 0,014	0,40	+ 0,045	2,4	+ 0,080
0,18	− 0,010	0,60	+ 0,017	2,6	+ 0,117
0,20	− 0,005	0,7	− 0,016	2,8	+ 0,151
0,22	+ 0,003	0,8	− 0,044	3,0	+ 0,182

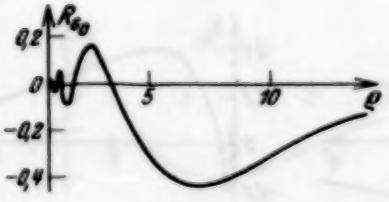


Fig. 16.

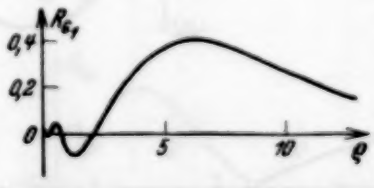


Fig. 17.

ϱ	R_{e_1}	ϱ	R_{e_1}	ϱ	R_{e_1}
3,2	+ 0,211	6	+ 0,401	16	+ 0,059
3,4	+ 0,237	7	+ 0,394	17	+ 0,044
3,6	+ 0,262	8	+ 0,363	18	+ 0,033
3,8	+ 0,283	9	+ 0,317	19	+ 0,024
4,0	+ 0,302	10	+ 0,267	20	+ 0,018
4,2	+ 0,319	11	+ 0,219	21	+ 0,014
4,4	+ 0,335	12	+ 0,173	22	+ 0,010
4,6	+ 0,349	13	+ 0,135	23	+ 0,007
4,8	+ 0,360	14	+ 0,104		
5	+ 0,370	15	+ 0,079		

Tabelle 23. (Fig. 18.)

ϱ	R_{e_2}	ϱ	R_{e_2}	ϱ	R_{e_2}
0,00		1,2	+ 0,061	6	— 0,400
0,05	+ 0,016	1,3	+ 0,082	7	— 0,373
0,10	+ 0,034	1,4	+ 0,093	8	— 0,320
0,15	+ 0,043	1,5	+ 0,098	9	— 0,262
0,20	+ 0,041	1,6	+ 0,092	10	— 0,200
0,25	+ 0,0005	1,7	+ 0,085	11	— 0,150
0,30	— 0,014	1,8	+ 0,067	12	— 0,122
0,35	— 0,035	1,9	+ 0,045	13	— 0,099
0,40	— 0,064	2,0	+ 0,023	14	— 0,079
0,5	— 0,070	2,1	+ 0,005	15	— 0,062
0,6	— 0,063	2,2	— 0,021	16	— 0,049
0,7	— 0,051	2,5	— 0,100	17	— 0,038
0,8	— 0,023	3,0	— 0,221	18	— 0,029
0,9	— 0,005	4,0	— 0,345	20	— 0,017
1,0	+ 0,012	5,0	— 0,401		
1,1	+ 0,043	5,6	— 0,415		

Tabelle 24. (Fig. 19.)

ϱ	R_{7_0}	ϱ	R_{7_0}	ϱ	R_{7_0}
0,00		0,08	+ 0,047	0,18	+ 0,011
0,01	+ 0,014	0,10	+ 0,072	0,20	— 0,019
0,02	— 0,033	0,12	+ 0,077	0,22	— 0,049
0,04	— 0,058	0,14	+ 0,065	0,24	— 0,074
0,06	+ 0,003	0,16	+ 0,041	0,26	— 0,093

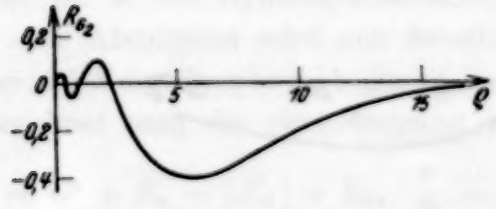


Fig. 18.

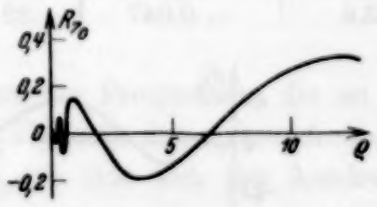


Fig. 19.

ϱ	R_{7_0}	ϱ	R_{7_0}	ϱ	R_{7_0}
0,28	− 0,107	1,4	+ 0,061	11	+ 0,312
0,30	− 0,114	1,5	+ 0,044	12	+ 0,326
0,32	− 0,115	1,6	+ 0,024	13	+ 0,324
0,34	− 0,110	1,8	− 0,015	14	+ 0,310
0,36	− 0,101	2,0	− 0,054	15	+ 0,288
0,38	− 0,088	2,2	− 0,088	16	+ 0,261
0,40	− 0,076	2,4	− 0,119	17	+ 0,231
0,45	− 0,041	2,6	− 0,143	18	+ 0,202
0,50	+ 0,001	2,8	− 0,163	19	+ 0,174
0,55	+ 0,042	3,0	− 0,177	20	+ 0,148
0,60	+ 0,079	3,4	− 0,191	21	+ 0,124
0,65	+ 0,109	3,6	− 0,192	22	+ 0,103
0,70	+ 0,130	3,8	− 0,189	23	+ 0,085
0,75	+ 0,144	4,0	− 0,183	24	+ 0,069
0,80	+ 0,149	5,0	− 0,134	25	+ 0,056
0,9	+ 0,147	6	− 0,039	26	+ 0,044
1,0	+ 0,128	7	+ 0,060	27	+ 0,035
1,1	+ 0,111	8	+ 0,124	28	+ 0,027
1,2	+ 0,088	9	+ 0,221	29	+ 0,021
1,3	+ 0,075	10	+ 0,278	30	+ 0,016

Tabelle 25. (Fig. 20.)

ϱ	R_{7_1}	ϱ	R_{7_1}	ϱ	R_{7_1}
0,0		3,8	− 0,028	23	− 0,215
0,1	+ 0,004	4	− 0,008	24	− 0,194
0,2	− 0,007	5	+ 0,091	25	− 0,174
0,4	− 0,011	6	+ 0,161	26	− 0,154
0,6	+ 0,025	7	+ 0,175	27	− 0,135
0,8	+ 0,042	8	+ 0,151	28	− 0,118
1,0	+ 0,032	9	+ 0,081	29	− 0,102
1,2	+ 0,009	10	+ 0,011	30	− 0,088
1,4	− 0,015	11	− 0,061	31	− 0,075
1,6	− 0,038	12	− 0,125	32	− 0,064
1,8	− 0,057	13	− 0,183	33	− 0,054
2,0	− 0,071	14	− 0,223	34	− 0,046
2,2	− 0,081	15	− 0,249	35	− 0,028
2,4	− 0,087	16	− 0,261	36	− 0,024
2,6	− 0,090	17	− 0,277	37	− 0,021
2,8	− 0,095	18	− 0,282	38	− 0,017
3,0	− 0,088	19	− 0,279	39	− 0,014
3,2	− 0,084	20	− 0,268	40	− 0,012
3,4	− 0,064	21	− 0,253		
3,6	− 0,047	22	− 0,235		

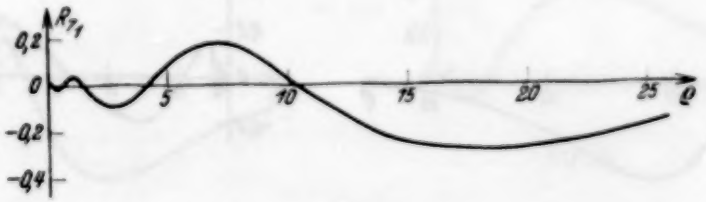


Fig. 20.

Tabelle 26. (Fig. 21.)

ϱ	R_{7_2}	ϱ	R_{7_2}	ϱ	R_{7_2}
0,0		12	− 0,120	33	+ 0,309
0,1	+ 0,022	13	− 0 168	34	+ 0,307
0,2	− 0,003	14	− 0,210	35	+ 0,306
0,3	− 0,029	15	− 0,231	36	+ 0,300
0,4	− 0,037	16	− 0,240	37	+ 0,299
0,5	− 0,030	17	− 0,243	38	+ 0,290
0,6	− 0,013	18	− 0,240	39	+ 0,280
0,7	+ 0,005	19	− 0,231	40	+ 0,264
0,8	+ 0,024	20	− 0,192	41	+ 0,250
0,9	+ 0,043	21	− 0,125	42	+ 0,241
1	+ 0,058	22	− 0,065	43	+ 0,222
2	+ 0,185	23	+ 0,016	44	+ 0,202
3	+ 0,219	24	+ 0,075	45	+ 0,191
4	+ 0,207	25	+ 0,141	50	+ 0,124
5	+ 0,188	26	+ 0,170	55	+ 0,075
6	+ 0,145	27	+ 0,200	60	+ 0,043
7	+ 0,103	28	+ 0,231	65	+ 0,023
8	+ 0,075	29	+ 0,263	70	+ 0,012
9	+ 0,023	30	+ 0,284	75	+ 0,006
10	− 0,027	31	+ 0,295	80	+ 0,003
11	− 0,070	32	+ 0,303		

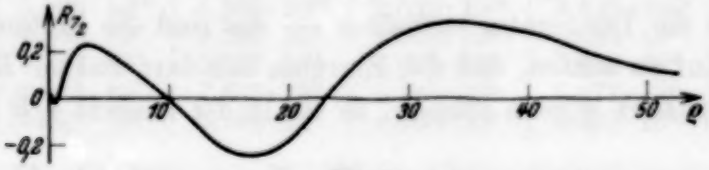


Fig. 21.

II. Die Absorptionskoeffizienten für die Alkalien.

In den einzelnen ausgerechneten Matrixelementen treten Glieder auf, in denen sich, meistens im Nenner, Potenzen von $C^2 + E$ befinden. Dabei bedeutet $C^2 = |E_d|$ den Absolutwert der Energie des betreffenden diskreten Zustandes, von dem aus der Übergang nach dem kontinuierlichen Zustand mit der Energie E_k erfolgt. Bei Berechnung der diskreten Eigenfunktionen wurde die Energie der diskreten Zustände immer in folgenden Einheiten gerechnet:

$$|E_d| = \frac{\nu}{R},$$

dabei ist R die Rydberg-Konstante.

Die Absorption wird nun berechnet für die Frequenzen, die an der Grenze 1 S der Hauptserie beginnen, und für Vielfache dieser Grenzfrequenz. Bezeichnet man die Grenzfrequenz mit ν_1, so läßt sich der Ausdruck:

$$\frac{\nu}{R} = C^2 + E_k = |E_d| + E_k, \quad \frac{\nu}{R} = |E_d|\left(1 + \frac{E_k}{|E_d|}\right), \quad \frac{\nu}{R} = \frac{\nu_1}{R}(1 + x),$$

mit

$$x = \frac{E_k}{|E_d|}$$

so schreiben:

$$\nu = \nu_1 (1 + x).$$

x soll folgenden Wertebereich durchlaufen:

$$0 \leqq x \leqq 23$$

oder für ν:

$$\nu_1 \leqq \nu \leqq 24\, \nu_1.$$

Die Grenzfrequenzen der 1 S-Grenze sind für die einzelnen Alkalien folgende[1]):

Lithium:	$\nu_1 = 43484{,}45$	cm^{-1}
Natrium:	$\nu_1 = 41448{,}59$	„
Kalium:	$\nu_1 = 35005{,}88$	„
Rubidium:	$\nu_1 = 33684{,}80$	„
Cäsium:	$\nu_1 = 31406{,}70$	„

Bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten ist noch bei den Faktoren, die die Temperatur enthalten — das sind die Boltzmann-Faktoren —, darauf zu achten, daß die Energien mit dem Faktor $RhcZ^2$ insgesamt multipliziert werden müssen, da sie in der Einheit ν/R gerechnet wurden.

Es folgen jetzt die Tabellen für die einzelnen Absorptionskoeffizienten. Diese Tabellen geben den Absorptionskoeffizienten pro Zahl der Atome im Grundzustande. Gewöhnlich wird der Absorptionskoeffizient pro Zahl sämtlicher Atome angegeben. Die Tabellen müssen also sämtlich mit dem Faktor

$$\frac{\text{Zahl der Atome im Grundzustand}}{\text{Zahl aller Atome}}$$

multipliziert werden.

Tabelle 27. Lithium, $\tau_a \cdot Z^2 \cdot 10^{25}$ in Abhängigkeit von ν und T.

ν T	6000°	7000°	8000°	9000°	10000°
ν_1	$2{,}486 \cdot 10^{-6}$	$8{,}692 \cdot 10^{-4}$	$3{,}406 \cdot 10^{-5}$	$9{,}543 \cdot 10^{-5}$	$2{,}943 \cdot 10^{-6}$
$6\,\nu_1$	$6{,}665 \cdot 10^{1}$	$1{,}102 \cdot 10^{2}$	$2{,}472 \cdot 10^{2}$	$4{,}341 \cdot 10^{2}$	$6{,}211 \cdot 10^{2}$
$12\,\nu_1$	$3{,}367 \cdot 10^{1}$	$4{,}356 \cdot 10^{1}$	$7{,}468 \cdot 10^{1}$	$1{,}171 \cdot 10^{2}$	$1{,}601 \cdot 10^{3}$
$18\,\nu_1$	$2{,}040 \cdot 10^{1}$	$2{,}476 \cdot 10^{1}$	$3{,}686 \cdot 10^{1}$	$5{,}369 \cdot 10^{1}$	$7{,}103 \cdot 10^{1}$
$24\,\nu_1$	$4{,}568 \cdot 10^{0}$	$6{,}887 \cdot 10^{0}$	$1{,}416 \cdot 10^{1}$	$2{,}408 \cdot 10^{1}$	$3{,}402 \cdot 10^{1}$

[1]) A. Sommerfeld, I, S. 413, 5. Aufl., 1931.

Tabelle 28. Natrium, $\tau_a \cdot Z^2 \cdot 10^{26}$ in Abhängigkeit von ν und T.

ν T	6000°	7000°	8000°	9000°	10000°
ν_1	$2{,}492 \cdot 10^5$	$9{,}131 \cdot 10^5$	$2{,}507 \cdot 10^6$	$9{,}147 \cdot 10^6$	$2{,}869 \cdot 10^7$
$6\,\nu_1$	$1{,}445 \cdot 10^3$	$5{,}526 \cdot 10^3$	$9{,}421 \cdot 10^3$	$2{,}026 \cdot 10^4$	$2{,}665 \cdot 10^4$
$12\,\nu_1$	$4{,}922 \cdot 10^0$	$4{,}797 \cdot 10^1$	$9{,}947 \cdot 10^1$	$1{,}509 \cdot 10^2$	$2{,}025 \cdot 10^2$
$18\,\nu_1$	$2{,}272 \cdot 10^0$	$6{,}406 \cdot 10^0$	$1{,}032 \cdot 10^1$	$1{,}465 \cdot 10^1$	$2{,}003 \cdot 10^1$
$24\,\nu_1$	$1{,}032 \cdot 10^0$	$1{,}741 \cdot 10^0$	$2{,}926 \cdot 10^0$	$4{,}189 \cdot 10^0$	$5{,}369 \cdot 10^0$

Tabelle 29. Kalium, $\tau_a \cdot Z^2 \cdot 10^{27}$ in Abhängigkeit von ν und T.

ν T	6000°	7000°	8000°	9000°	10000°
ν_1	$1{,}703 \cdot 10^7$	$1{,}554 \cdot 10^8$	$1{,}242 \cdot 10^9$	$7{,}293 \cdot 10^9$	$4{,}587 \cdot 10^{10}$
$6\,\nu_1$	$4{,}996 \cdot 10^3$	$5{,}038 \cdot 10^3$	$5{,}466 \cdot 10^3$	$7{,}904 \cdot 10^3$	$9{,}351 \cdot 10^3$
$12\,\nu_1$	$9{,}690 \cdot 10^1$	$1{,}446 \cdot 10^2$	$5{,}607 \cdot 10^2$	$3{,}316 \cdot 10^2$	$4{,}990 \cdot 10^2$
$18\,\nu_1$	$2{,}956 \cdot 10^0$	$4{,}435 \cdot 10^0$	$1{,}937 \cdot 10^1$	$4{,}728 \cdot 10^1$	$1{,}871 \cdot 10^2$
$24\,\nu_1$	$1{,}751 \cdot 10^0$	$2{,}494 \cdot 10^0$	$6{,}089 \cdot 10^0$	$2{,}126 \cdot 10^1$	$5{,}508 \cdot 10^1$

Tabelle 30. Rubidium, $\tau_a \cdot Z^2 \cdot 10^{28}$ in Abhängigkeit von ν und T.

ν T	6000°	7000°	8000°	9000°	10000°
ν_1	$5{,}596 \cdot 10^{11}$	$1{,}368 \cdot 10^{12}$	$2{,}520 \cdot 10^{12}$	$3{,}843 \cdot 10^{12}$	$1{,}547 \cdot 10^{13}$
$6\,\nu_1$	$9{,}585 \cdot 10^4$	$9{,}991 \cdot 10^4$	$1{,}398 \cdot 10^5$	$5{,}398 \cdot 10^5$	$4{,}536 \cdot 10^6$
$12\,\nu_1$	$1{,}727 \cdot 10^2$	$5{,}227 \cdot 10^2$	$4{,}023 \cdot 10^3$	$3{,}902 \cdot 10^4$	$3{,}892 \cdot 10^5$
$18\,\nu_1$	$1{,}885 \cdot 10^1$	$1{,}438 \cdot 10^2$	$1{,}394 \cdot 10^3$	$6{,}971 \cdot 10^3$	$3{,}338 \cdot 10^4$
$24\,\nu_1$	$6{,}253 \cdot 10^0$	$5{,}790 \cdot 10^1$	$4{,}805 \cdot 10^2$	$3{,}409 \cdot 10^3$	$1{,}149 \cdot 10^4$

Tabelle 31. Cäsium, $\tau_a \cdot Z^2 \cdot 10^{27}$ in Abhängigkeit von ν und T.

ν T	6000°	7000°	8000°	9000°	10000°
ν_1	$2{,}743 \cdot 10^{11}$	$2{,}922 \cdot 10^{11}$	$5{,}184 \cdot 10^{11}$	$1{,}371 \cdot 10^{12}$	$2{,}031 \cdot 10^{12}$
$6\,\nu_1$	$4{,}229 \cdot 10^5$	$6{,}554 \cdot 10^5$	$9{,}466 \cdot 10^5$	$1{,}392 \cdot 10^6$	$2{,}241 \cdot 10^6$
$12\,\nu_1$	$1{,}189 \cdot 10^3$	$1{,}745 \cdot 10^3$	$2{,}692 \cdot 10^3$	$1{,}116 \cdot 10^4$	$2{,}093 \cdot 10^4$
$18\,\nu_1$	$1{,}507 \cdot 10^1$	$2{,}716 \cdot 10^1$	$3{,}390 \cdot 10^1$	$6{,}895 \cdot 10^1$	$1{,}623 \cdot 10^2$
$24\,\nu_1$	$2{,}460 \cdot 10^0$	$3{,}428 \cdot 10^0$	$4{,}346 \cdot 10^0$	$1{,}005 \cdot 10^1$	$2{,}234 \cdot 10^1$

7. *Diskussion der Resultate.*

Wie die Tabellen in Abschnitt 6 zeigen, ist der Koeffizient der kontinuierlichen Absorption in der Weise von Frequenz und Temperatur abhängig, daß er mit wachsender Frequenz abnimmt (also mit der Wellenlänge zunimmt) und mit der Temperatur ansteigt. Was die Temperaturabhängigkeit anbetrifft, so nähert sich der Absorptionskoeffizient für große Frequenzen, also kleine Wellenlängen, einer Konstanten.

Für die Rechnung kommen folgende Fehlerquellen in Betracht:

1. Die Abschätzung des Beitrages, den die höheren Quantenzustände liefern, geschieht H-ähnlich mit Hilfe der Kramersschen Formel. Wie die

Tabellen in Abschnitt 1 zeigen, weichen die Felder der Alkalien ziemlich stark vom Wasserstoffwert ab. Es ist also bedenklich, diese Abschätzung zu verwenden.

2. Die Eigenfunktionen der diskreten Quantenzustände wurden mit Hilfe der Hartreeschen Atomfelder bestimmt. Benutzt man die exakten Werte der Hartree-Felder in der Nähe von $\varrho = 0$, so konvergieren die Eigenfunktionen zum Teil sehr schlecht. Trumpy[1]) hat deshalb die Atomfelder von Hartree für Lithium und Natrium in der Nähe von $\varrho = 0$ abgeändert, und dadurch die Konvergenz erzwungen. Es ist also zweifelhaft, ob die Hartree-Felder in Nähe des Atomkernes die richtigen Atomverhältnisse darstellen. Ferner ist zu beachten, daß das Hartree-Feld für ein einzelnes Elektron nicht das beste ist. Denn es berücksichtigt nicht die Wirkung dieses einen Elektrons auf die übrigen Elektronen, also die Polarisation des Elektronenrestes durch das betrachtete Elektron. Exakt läßt sich eine Rechnung, die diese Tatsache berücksichtigt, nur für zwei Elektronen durchführen; denn bei mehr als zwei Elektronen stellen sich unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten ein.

3. Die analytischen Approximationen der numerisch berechneten diskreten Eigenfunktionen sind so bestimmt, daß sie gut die Eigenfunktion an der Stelle des Hauptmaximums annähern. Die Konstanten lassen sich aber schwer so festlegen, daß sie die Nebenmaxima auch gut wiedergeben. Bei Funktionen, die nur ein Nebenmaximum besitzen, ist es noch am leichtesten, eine gut an die Eigenfunktion sich anschmiegende Funktion zu finden. Der Fehler, der aus diesen Approximationen erwächst, ist aber prozentual nicht so groß. Denn die Approximationsfunktionen besitzen selbst in dem Intervall, in dem das Nebenmaximum liegt, ein solches, und die Nebenmaxima verschwinden bei vielen Eigenfunktionen gegen das Hauptmaximum.

4. Als Eigenfunktionen des Kontinuums wurden immer die Wasserstoffeigenfunktionen benutzt. Auch diese Tatsache ist bedenklich, was man sich leicht an Hand der Atomfelder für die einzelnen Alkalien klarmacht.

---

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **61**, 54, 1930.

Bemerkung zu meiner Arbeit: „Neubestimmung der elektrischen Elementarladung“[1]).

Von **Erwin Schopper** in Stuttgart.

(Eingegangen am 8. März 1935.)

Das Normalelement, das für die im Titel genannte Arbeit verwendet wurde, konnte aus äußeren Gründen nicht während der eigentlichen Messung mit dem Spannungsnormal der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg, verglichen werden. Eine im Februar 1935 vorgenommene Nacheichung in Berlin ergab einen um $6{,}2\,^0/_{00}$ zu kleinen Wert der EMK.

Einen Anhalt über den zeitlichen Abfall der EMK lieferte folgender Vergleich: Im November 1934 wurde ein Präzisionsvoltmeter (Norma Wien, 1000 Ohm pro Volt, $\pm\,0{,}2\,^0/_{00}$ reproduzierbar abzulesen) mit Hilfe dieses Normalelementes (I) geeicht. Mit einem im Februar 1935 von der PTR. geprüften Normalelement (II) wurde diese Eichung wiederholt. Der Vergleich beider Eichungen ergab, daß im November 1934 Normalelement I um $(4{,}6 \pm 0{,}2)\,^0/_{00}$ zu niedrige EMK besaß, gegenüber $6{,}2\,^0/_{00}$ im Februar 1935. Es zeigte also in den letzten 4 Monaten eine Abnahme der EMK um $1{,}6\,^0/_{00}$.

Zur Zeit meiner Messungen, im September 1933, war die Abweichung vom Normalwert also sicher beträchtlich kleiner als $4{,}6\,^0/_{00}$, vielleicht sogar gering. Immerhin ist eine Extrapolation auf diesen Zeitpunkt ganz unsicher.

Durch dieses unerwartete Verhalten des Normalelementes[2]) wird die angegebene Genauigkeit des Wertes der Elementarladung beeinträchtigt. Da andererseits die Messung gezeigt hat, daß die gewählte Methode einer erheblichen Präzision fähig ist, wird sie, im besonderen auch mit eigener Bestimmung der Umladungseffekte der α-Teilchen, wiederholt werden.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) E. Schopper, ZS. f. Phys. **93**, 1, 1935. — [2]) Im Jahre 1921 angeschafft.

Die optischen Konstanten von Rhenium und Gallium für die Wellenlängen $\lambda = 589\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$.

Von **Herbert Lange** in Dresden.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1935.)

Durch Beobachten des Schwingungszustandes des am vorgelegten Material reflektierten Lichtes werden die optischen Konstanten von massivem Rhenium und Gallium für die Wellenlängen 589 und 436 mμ bestimmt; am Rhenium wird der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die optischen Konstanten durch Messungen an geschmirgelter, gefeilter und mit Wiener Kalk polierter Fläche untersucht. Messungen an Quecksilber zeigen gute Übereinstimmung mit den von anderer Seite erhaltenen Ergebnissen.

Versuchsanordnung.

Für die Messungen wurde ein Meyersteinsches Spektrometer verwendet. Sein Spalt wurde durch ein Loch von 1 mm Durchmesser ersetzt, das die unendlich ferne Lichtquelle bildete, deren paralleles natürliches Licht durch einen Polarisator (Nicolsches Prisma) in linear polarisiertes umgewandelt wurde, dessen Schwingungsebene unter 45^0 gegen die Einfallsebene geneigt war. Das durch Reflexion am vorgelegten Material elliptisch polarisierte Licht wurde durch ein Fernrohr beobachtet; die Phasendifferenz Δ der zur Einfallsebene parallelen Komponente gegen die zur Einfallsebene senkrechte Komponente konnte durch einen Kompensator nach Babinet-Soleil beseitigt werden, das Azimut ϱ der wiederhergestellten Polarisation wurde durch einen Analysator (Nicolsches Prisma) gemessen.

Als Lichtquelle für die gelbe Linie diente eine Natriumkleinlampe der Firma Osram. Die blaue Linie wurde aus dem Licht einer Quarzquecksilberlampe von Heraeus durch ein Spezialfilter der Firma Zeiss zusammen mit einem BG 3-Glas von Schott ausgefiltert. Es wurden für eine große Anzahl von Einfallswinkeln Δ und ϱ als Mittel der Mittelwerte aus je 10 Ablesungen in jeder der 8 möglichen Kombinationen Polarisator—Analysator bestimmt. Die optischen Konstanten wurden daraus nach den Drudeschen Formeln[1]) berechnet. Polarisator und Analysator wurden vor jeder Meßreihe geeicht, der Kompensator wurde zu Beginn und am Schluß jeder Meßreihe geeicht und das Mittel zur Rechnung verwendet.

---

[1]) P. Drude, Wied. Ann. **39**, 481, 1890.

Messungen.

Rhenium. Dem Verfasser stand ein Stück Rhenium in Form eines kleinen gepreßten und gesinterten Blockes von etwa $2{,}8 \times 2{,}7 \times 17$ mm³ zur Verfügung. Durch längeres Schmirgeln mit feinstem Schmirgelpapier (Nr. 0000) ließ sich ein brauchbarer Spiegel herstellen, dessen Kratzer

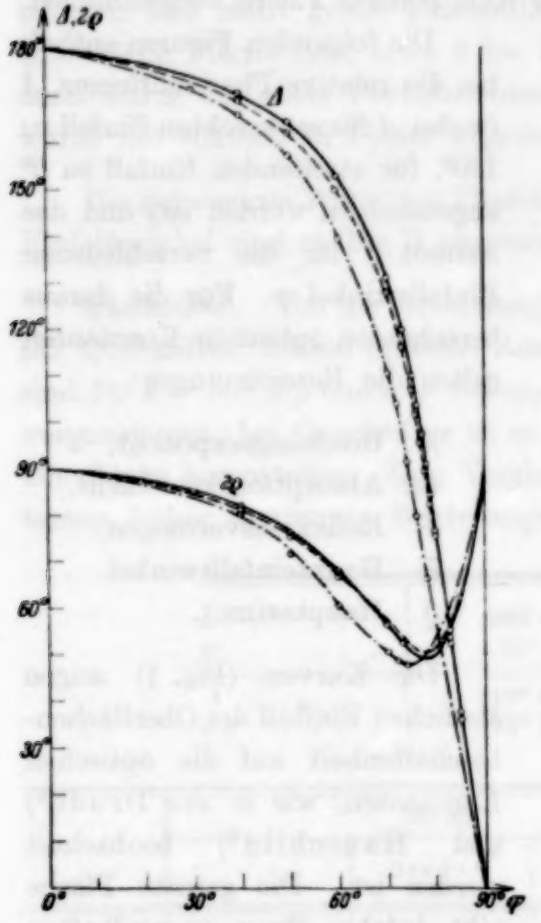


Fig. 1. Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit des *Rheniums* auf Phasendifferenz Δ und Azimut ϱ bei $\lambda = 589$ mμ. —— Fläche geschmirgelt. ----- Fläche mit Wiener Kalk poliert. -·-·- Fläche gefeilt. (In der Nähe des Minimums sind der Deutlichkeit halber die sehr zahlreichen Meßpunkte nicht eingetragen.)

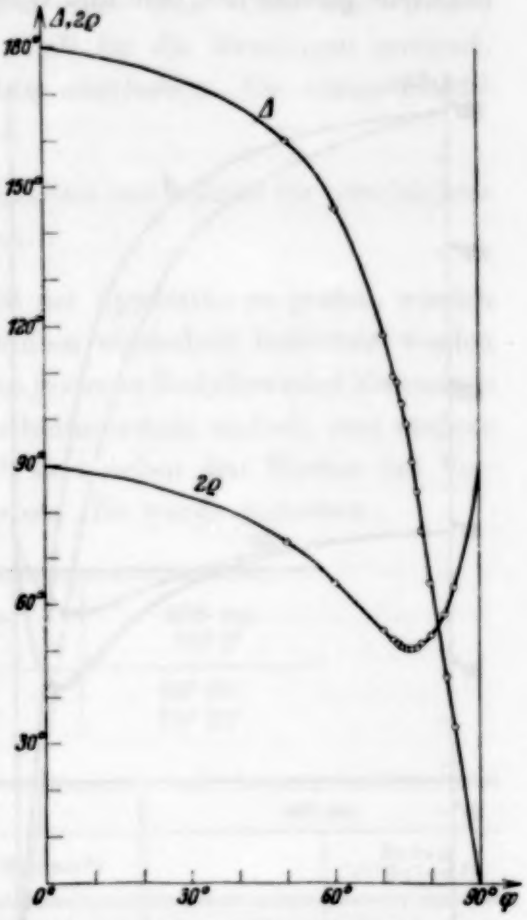


Fig. 2. $\lambda = 436$ mμ; Phasendifferenz Δ und Azimut ϱ des *Rheniums* in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ.

kaum noch mit bloßem Auge zu erkennen waren. Das Schmirgeln wurde deshalb allen anderen Polierverfahren vorgezogen, weil durch die Versuche von Raether[1]), French[2]) und Finch, Quarrell und Roebuck[3]) er-

[1]) H. Raether, ZS. f. Phys. **86**, 82, 1933. — [2]) R. C. French, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 637, 1933. — [3]) G. I. Finch, A. G. Quarrell and J. S. Roebuck, ebenda **145**, 676, 1934.

wiesen scheint, daß dabei im Gegensatz zu anderen Methoden die kristalline Struktur des Materials nicht geändert wird. Stellt man die Kratzer parallel zur Einfallsebene, so wird man nahezu normale Werte erhalten.

Um die Einflüsse von Politur und Poliermittel zu verfolgen, wurde bei $\lambda = 589\ \mathrm{m}\mu$ noch je eine Meßreihe für eine mit einer ungebrauchten Stahlfeile gefeilte und eine mit Wiener Kalk polierte Fläche vorgenommen.

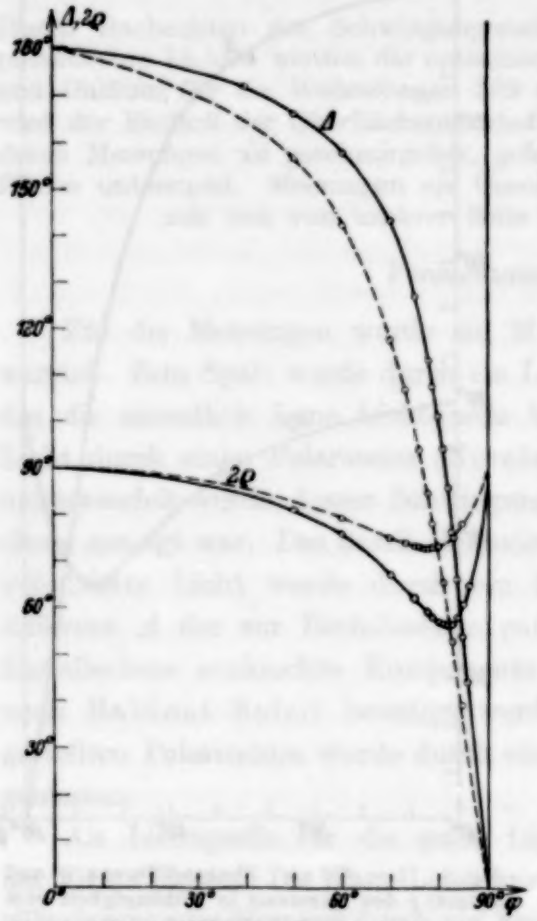


Fig. 3. Phasendifferenz Δ und Azimut ϱ des *Galliums* in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ. —— $\lambda = 589\ \mathrm{m}\mu$. ----- $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$.

Die folgenden Figuren enthalten die relative Phasendifferenz Δ (wobei Δ für senkrechten Einfall zu 180^0, für streifenden Einfall zu 0^0 angenommen worden ist) und das Azimut ϱ für die verschiedenen Einfallswinkel φ. Für die daraus berechneten optischen Konstanten gelten die Bezeichnungen:

n Brechungsexponent,
$n\varkappa$ Absorptionskoeffizient,
R Reflexionsvermögen,
$\bar{\varphi}$ Haupteinfallswinkel,
$\bar{\varrho}$ Hauptazimut.

Die Kurven (Fig. 1) zeigen ähnlichen Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die optischen Konstanten, wie er von Drude[1]) und Hauschild[2]) beobachtet worden ist. Die gefeilte Fläche gibt infolge ihrer mangelhaften Politur erheblich kleinere Konstanten als die geschmirgelte und die polierte. Durch Wiener Kalk wurde die Fläche ein wenig verunreinigt, wie das Zurückgehen der Phasendifferenz gegenüber der geschmirgelten Fläche zeigt. Durch Schmirgeln erhält man die größten Konstanten, deshalb dürften diese Werte den wahren Werten des kristallinen Materials am nächsten kommen und nur wenig kleiner sein.

[1]) P. Drude, a. a. O. — [2]) H. Hauschild, Ann. d. Phys. **63**, 816, 1920.

Gallium. Das Gallium stand dem Verfasser in einigen kleinen mattsilberglänzenden Kristallen zur Verfügung. Um eine ebene, gut spiegelnde Fläche zu erhalten, wurde ein Tropfen geschmolzenen Galliums zwischen zwei sauberen Deckgläschen breitgedrückt und nach dem Abkühlen von der Seite her mit einer Spur festen Galliums geimpft. Die langsam fortschreitende Kristallisation war gut mit dem Auge zu verfolgen; manchmal bildeten sich recht große Kristallflächen unter dem Glase aus. Schien eine solche Fläche (von etwa 8 bis 10 mm^2) für die Messungen geeignet, dann wurde das obere Deckglas vorsichtig abgehoben. Die übrige Fläche wurde mit schwarzem Papier abgedeckt.

Die gemessenen Werte von Phasendifferenz und Azimut für verschiedene Einfallswinkel sind in Fig. 3 eingetragen.

Quecksilber. Um die Zuverlässigkeit der Apparatur zu prüfen, wurden am Quecksilber, dessen optische Konstanten wiederholt bestimmt worden sind, für $\lambda = 589$ mμ und $\lambda = 436$ mμ bei je einem Einfallswinkel Messungen vorgenommen; bei Quecksilber ist es verhältnismäßig einfach, eine saubere Oberfläche herzustellen. Zum Vergleich sind neben den Werten des Verfassers früher bestimmte Werte angegeben. Es wurde gemessen:

λ	589 mμ	436 mμ
φ	73° 3′	75° 2′
Δ	119° 29′	89° 35′
2ϱ	73° 59′	76° 21′

	589 mμ			436 mμ	
		Drude[1])	Meese[2])		Brian O'Brien[3])
n	1,67	1,73	1,63	0,878	0,88
$n\varkappa$ . . .	4,90	4,96	4,91	3,36	3,47
R . . .	78,5 %	78,4 %	—	77,6 %	77,1 %
$\overline{\varphi}$ . . .	79° 24′	79° 34′	—	75° 13′	—
$2\,\overline{\varrho}$ . . .	71° 45′	71° 18′	—	76° 21′	—

Die Übereinstimmung ist gut. Es wurden keine besonderen Vorsichtsmaßregeln getroffen, um die Oberfläche während der Messung dauernd frisch zu erhalten.

[1]) P. Drude, a. a. O. — [2]) Nach Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, II. Erg.-Bd., S. 713. 1931. — [3]) Nach Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, I. Erg.-Bd., S. 470, 1927.

Ergebnisse.

Die aus den in den Abbildungen wiedergegebenen Werten von Δ und 2ϱ sich ergebenden optischen Konstanten sind nebst denen des Hg in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	λ mμ	n	$n\varkappa$	R %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\varrho}$
Hg	589	1,67	4,90	78,5	79° 24′	71° 45′
	436	0,878	3,36	77,6	75 13	76 21
Re gefeilt	589	2,34	2,42	45,1	74 8	48 13
Re poliert mit Wiener Kalk		3,00	3,44	56,9	78 0	50 8
Re geschmirgelt		3,18	3,55	57,6	78 3	49 11
Re geschmirgelt	436	2,62	2,97	51,0	76 2	50 13
Ga	589	3,69	5,43	71,3	81 28	56 21
	436	1,26	3,94	75,6	77 3	73 4

Dresden, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, den 28. Februar 1935.

Zur Theorie der Ionenverfestigung.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

(Eingegangen am 12. März 1935.)

Es wird gezeigt, daß man die bei Ionenkristallen beobachtete Refraktionsverminderung mit Hilfe einer für die Berechnung von Gitterkonstanten ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung der Polarisationsenergie erklären kann. Dieselbe rührt davon her, daß die Elektronenwolke des Anions in die Wolke des Kations eindringt und darum der Wirkung eines stärkeren Feldes ausgesetzt ist. Das mit Hilfe von Punktladungen berechnete Feld ist dagegen zur Erklärung des beobachteten Effektes um eine Größenordnung zu klein. Eine empirische Formel von K. Fajans wird hergeleitet.

Seit den umfangreichen Untersuchungen von K. Fajans und G. Joos[1]) ist es bekannt, daß die Refraktion der Ionen keine Konstante ist, sondern sich bei der Molekel- und Kristallgitterbildung ändert. Bezüglich der Refraktionsverminderung im Kristallgitter sind besonders die Alkalihalogenide eingehend untersucht. Für die analoge Erscheinung bei Molekeln sind die Halogensäuren die bekanntesten Beispiele[2]). Die Refraktion der freien Ionen haben Fajans und Joos aus den Refraktionsmessungen an den entsprechenden Elektrolytlösungen entnommen. Diese ist nämlich gegenüber der Refraktion der freien gasförmigen Ionen kaum verändert, weil die Polarisierbarkeit des Wassers nur gering ist. M. Born und W. Heisenberg[3]), sowie L. Pauling[4]) haben nach halbempirischen Methoden die Polarisierbarkeiten bestimmt. Da aber die Abweichungen in den Zahlenangaben der genannten Autoren nur unbedeutend sind, so sind diese auf unseren weiteren Gedankengang ohne Einfluß.

Die Erscheinung ist kurz die folgende: Durch die positive Ladung des Kations wird die Elektronenwolke des stark polarisierbaren Anions verfestigt, was die erwähnte Refraktionsverminderung verursacht. Die entgegengesetzte Erscheinung, die Lockerung des Kations durch das Anion, kommt auch vor, ist aber wegen der meistens viel kleineren Polarisierbarkeit des Kations viel schwerer zu beobachten. Doch entsteht bei dieser Erklärung die folgende

---

[1]) K. Fajans u. G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924; K. Fajans, ZS. f. phys. Chem. (B) **24**, 103, 1934. — [2]) Vgl Geiger-Scheel, Handb. d. Physik 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 943, und E. A. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. S. 92. — [3]) M. Born u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924. — [4]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 191, 1927.

Schwierigkeit: Die Alkalihalogenide kristallisieren im NaCl- und CsCl-Typ. In beiden Gitterarten ist jedes Ion von den entgegengesetzt geladenen Ionen so symmetrisch umgeben, daß bei der Berechnung der Polarisationsenergie nicht nur das dem homogenen Felde entsprechende Glied

$$E = \frac{1}{2}\alpha \mathfrak{E}^2 = \frac{1}{2}\alpha \frac{e^2}{\delta^4}$$

verschwindet — dazu genügt schon, daß zwei Ionen gleichen Vorzeichens sich gegenüberliegen sollen —, sondern außerdem wegen der räumlichen Symmetrie auch noch das nächste Glied der Reihenentwicklung der Polarisationsenergie, das mit δ^{-6} proportional ist[1]), so daß das erste nichtverschwindende Glied mit δ^{-10} multipliziert ist. Das ist jedoch zur Erklärung der beobachteten Ionendeformationen, wie wir es zeigen werden, viel zu klein. Da sich aber die Elektronenwolken der Ionen im Kristallgitter teilweise überlappen und darum Teile der Wolken sich unter der Wirkung einer teilweise nicht mehr abgeschirmten Kernladung befinden, kann diese zusätzliche polarisierende Kraft zur Erklärung der beobachteten Ionendeformationen herangezogen werden[2]). Ziel dieser Arbeit ist, zu zeigen, daß man mit Hilfe der numerischen Angaben für KCl (l. c. I und II) und LiBr (l. c. III) die Größenordnung des hier zu erwartenden Effektes abschätzen und mit der Erfahrung vergleichen kann.

Die Berechnung der Veränderung der optischen Polarisierbarkeit infolge des im Kristallinnern vorhandenen Feldes, ist ganz analog der Theorie des Voigtschen Anteiles beim Kerr-Effekt[3]), doch ist in unserem Falle das Feld stark inhomogen. Da es sich aber nur um die Abschätzung der Größenordnung eines Effektes handelt, wollen wir, um die Rechnungen zu vereinfachen, statt der optischen die statische Polarisierbarkeit benutzen. Also ist

$$\alpha = \sum_{s'}{}' \frac{2\,|P(ss')|^2}{h\,\nu(s's)}, \tag{1}$$

wo α die Polarisierbarkeit, $P(ss')$ und $\nu(s's)$ das zum Quantensprung $s \to s'$ gehörende Moment bzw. die Frequenz bedeuten.

---

[1]) L. G. Carpenter u. L. G. Stoodley, Phil. Mag. **5**, 583, 1928 und l. c. II. — [2]) Dieselbe Methode kann man bei der Berechnung der Gitterkonstante und Gitterenergie von Ionenkristallen zur Bestimmung der Polarisationsenergie, die in diesem Falle ein Korrektionsglied ist, anwenden. Vgl. Th. Neugebauer u. P. Gombás, ZS. f. Phys. **89**, 480, 1934; Th. Neugebauer, ebenda **90**, 693, 1934; P. Gombás, ebenda **92**, 796, 1934. Im folgenden mit l. c. I, l. c. II und l. c. III zitiert. Es sei noch erwähnt, daß man diese Polarisation als einen ganz kleinen Übergang von der heteropolaren Bindung zur homöopolaren auffassen kann. — [3]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **82**, 660, 1933; **86**, 392, 1933.

Die Refraktion ist folgendermaßen definiert:

$$R = \frac{4\pi N}{3}\alpha, \tag{2}$$

wo N die Loschmidtsche Zahl ist.

Im Kristallgitter werden auch das Übergangsmoment und die Frequenz verändert. Darum müssen wir (1) nach diesen Größen in Reihen entwickeln. Um die Rechnungen zu vereinfachen, benutzen wir bei der Entwicklung nach P dieselbe Umformung, wie in l. c. I, also schreiben wir

$$\alpha = \frac{2P^2(ss)}{h\bar{\nu}}, \tag{3}$$

wo jetzt $\bar{\nu}$ einen Frequenzmittelwert bedeutet. Ferner können wir im Zähler $P^2(ss)$, das das Matrixelement des Quadrates von ez ist, selbst als Quadrat eines Momentes auffassen und danach entwickeln, also

$$(\Delta\alpha)_1 = \frac{4P\Delta P}{h\bar{\nu}}. \tag{4}$$

ΔP können wir jetzt leicht mit den berechneten Polarisationsenergien in Zusammenhang bringen. Wir betrachten den eintauchenden Teil der Wolke des Anions und bezeichnen seine Polarisierbarkeit mit β und nehmen weiter an, daß wir das Feld im Innern der Wolke des Kations durch ein mittleres homogenes Feld $\mathfrak{E}$ ersetzen können, dann wird also

$$W = \tfrac{1}{2}\beta\mathfrak{E}^2$$

und

$$\Delta P = \beta\mathfrak{E},$$

daher

$$\Delta P = 2\frac{W}{\mathfrak{E}}. \tag{5}$$

Somit haben wir das infolge der Polarisationsenergie W mögliche maximale Moment berechnet, das wir in (4) einsetzen. Die Größenordnung der Feldintensität $\mathfrak{E}$ nehmen wir gleich e/a_H^2 an, wo e die Ladung des Elektrons und a_H der Bohrsche Wasserstoffradius ist. Für die Größenordnung der Refraktionsverminderung von Cl^- im KCl-Kristall erhalten wir, wenn wir für W die l. c. I oder II berechnete Polarisationsenergie, die rund $0{,}03\, e^2/a_H$ ist (in Hartreeschen Einheiten) und für P 10^{-18} CGS einsetzen, außerdem für $h\bar{\nu}$ die Elektronenaffinitätsenergie des Cl^- benutzen, die gleich $6 \cdot 10^{-12}$ erg ist,

$$(\Delta R)_1 \sim 0{,}25,$$

also einen Wert, der nach der Tabelle von Fajans und Joos von der erwarteten Größenordnung ist.

Tabelle 1. Die Refraktionsverminderung der Alkalihalogenide nach Fajans und Joos.

Die angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf $R_{\text{Lös.}} - R_{\text{fest}} = \Delta R$.

	F	Cl	Br	J
Li	0,04	0,99	1,69	2,84
Na	— 0,02	0,68	1,31	2,37
K	— 0,13	0,38	0,92	1,72
Rb	— 0,36	0,03	0,47	1,11
Cs	— 0,47	0,01	0,45	1,21

Die Entwicklung nach den Frequenzen ergibt:

$$(\Delta\alpha)_2 = -\sum_{s'} \frac{2\,|P(ss')|^2\,\Delta\nu(s's)\,\mathfrak{E}^2}{h\,\nu_0^2(s's)}, \tag{6}$$

wo wir $\nu(s's) = \nu_0(s's) + \Delta\nu\,\mathfrak{E}^2$ gesetzt haben. (6) formen wir ganz analog wie im vorigen Falle um und erhalten

$$(\Delta\alpha)_2 = -\frac{2\,P^2(ss)}{h\,\nu^2}\,\Delta\nu\,\mathfrak{E}^2; \tag{7}$$

da aber $\Delta\nu\mathfrak{E}^2$ von der Größenordnung von W/h ist, so erhalten wir weiter

$$(\Delta\alpha)_2 \sim \frac{2\,P^2(ss)\cdot W}{h^2\,\nu^3}. \tag{8}$$

Eine analoge Abschätzung der Größenordnung wie im vorigen Falle gibt für Cl^- im KCl-Kristall

$$(\Delta R)_2 \sim 0{,}18.$$

Dieser zweite Teil unseres Gedankenganges ist den klassischen Rechnungen von K. F. Herzfeld und K. L. Wolf[1]) analog.

Außer für den KCl-Kristall liegen noch Berechnungen der Polarisationsenergie für den LiBr-Kristall nach l. c. III vor. Danach ist für das Br^--Ion

$$W = 0{,}0132\,\frac{e^2}{a_H}$$

und die Elektronenaffinitätsenergie

$$h\nu = 5{,}6\cdot 10^{-12}\,\text{erg}.$$

Mit Hilfe dieser Zahlenangaben erhalten wir

$$(\Delta R)_1 \sim 0{,}12$$

und

$$(\Delta R)_2 \sim 0{,}07.$$

[1]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **78**, 35, 195, 1925; vgl. auch P. Wulf, ZS. f. phys. Chem. (B) **25**, 177, 1934.

Die Refraktionsverminderung würde also danach kleiner sein als beim KCl; die Tabelle von Fajans und Joos ergibt dagegen einen viel größeren Wert. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich aber, wenn wir bedenken, daß wir erstens in beiden Fällen für P einfach 10^{-18} CGS eingesetzt haben, in Wirklichkeit aber die Wolke vom Br^- größer als die vom Cl^- ist, zweitens sitzen die kleinen Li^+-Ionen in der Wolke des großen Br^--Ions eben dort, wo dessen Wolke am lockersten ist und sie darum dort sehr stark verfestigend wirken, dagegen können die relativ großen K^+-Ionen nicht so weit in die Wolke vom Cl^- eindringen. Diese Feinheiten kann aber eine Methode, die nur die Abschätzung der Größenordnung gestattet, nicht aufdecken. Wir können aber unsere Abschätzung noch so korrigieren, daß wir bei der Berechnung von $\mathfrak{E}$ für r nicht a_H, sondern einen im Verhältnis der Ionenradien des K^+ und des Li^+ verkleinerten Wert einsetzen, dann erhalten wir

$$(\Delta R)_1 \sim 0{,}58.$$

Außerdem wird im inhomogenem Felde die Ladung infolge der Polarisation an so einen Ort verschoben, wo die Feldintensität größer ist, daraus folgt wieder eine zusätzliche Verschiebung usw. In der Elektronenwolke des anderen Ions wird zwar die Fermi-Abstoßung diesen Verschiebungen entgegenwirken, immerhin ist es wahrscheinlich, daß die Polarisationsenergie in Wirklichkeit größer als die berechnete ist.

Eine wichtige Frage ist noch, ob zur Refraktionsverminderung auch die van der Waalsschen Kräfte etwas beitragen können. Unsere Rechnungen zeigen, daß nach (5) ΔP von diesen nicht beeinflußt werden kann, weil es linear von $\mathfrak{E}$ abhängt und die van der Waalsschen Kräfte von einem schnell alternierenden elektrischen Felde herrühren. Dagegen können diese Kräfte etwas zu dem Gliede beitragen, welches von der Entwicklung nach ν herrührt, weil die Feldstärke in diese Formel quadratisch eingeht. Doch ist es nicht wahrscheinlich, daß dieser Einfluß bedeutend sein muß. Die Ionenverfestigung zeigt einen systematischen Gang mit Größe und Ladung der Kationen, und das alles könnten die van der Waalsschen Kräfte nicht erklären.

Das mit δ^{-10} proportionale Glied der Polarisationsenergie, welches nicht von der Überdeckung der Elektronenwolken herrührt, sondern das erste nichtverschwindende Glied der Reihenentwicklung ist, wenn man mit punktförmigen Ionen rechnet, könnte unmöglich die Größenordnung des hier erwarteten Effektes erklären, weil es nach l. c. I[1]) um eine ganze Größenordnung kleiner, als die von der Überdeckung herrührenden Glieder ist.

[1]) Dort mit U_{P_2} bezeichnet.

Außer bei Kristallen, können wir auch noch bei heteropolaren Molekeln die Verfestigung abschätzen. Diese ist aber viel weniger interessant, weil bei Molekeln auch das vom parallelen Felde herrührende Glied auftritt und sogar als erstes Glied einer Reihenentwicklung die Hauptrolle spielt. Ein bekanntes Beispiel bezüglich dieser Erscheinung ist die Salzsäure. Für Cl^- haben wir $R = 9$, dagegen für HCl, $R = 6{,}67$[1]). Die gesamte Polarisationsenergie ist in der Salzsäuremolekel gleich $0{,}25\, e^2/a_H$ [2]). Mit diesem Wert erhalten wir für den maximalen Wert der Refraktionsverminderung

$$(\Delta R)_1 \sim 2{,}1,$$

also wieder eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Es gibt zwei interessante Beobachtungen, daß erstens nach K. Fajans[3]) im CsCl-Typ die beobachtete Refraktionsverminderung größer als im NaCl-Typ ist; zweitens, daß die Ionen der Nebengruppe, die in der äußeren Schale nicht acht, sondern achtzehn Elektronen haben, viel stärker verfestigend wirken. Beide Erscheinungen können wir nach der Theorie der Polarisation infolge Überdeckung der Elektronenwolken erklären. Im CsCl-Typ hat ein Ion mehr Nachbarn, wird also von mehr Ionen polarisiert, und diese Überdeckungspolarisationen sind einfach additiv, weil die gegenseitige Beeinflussung von zwei Wolken, die in dasselbe Ion eindringen, jedenfalls sehr gering sein wird. Die zweite Beobachtung erklärt sich dagegen so, daß infolge der größeren Elektronendichte in einem Ion der Nebengruppe, die Abschirmung des Kernes beim Eindringen viel schneller abnimmt und darum die polarisierende Wirkung größer ist. Das von den punktförmig gedachten Ionen herrührende Glied der Feldstärke könnte dagegen diese Beobachtungen nicht einmal qualitativ erklären, da ja z. B. die Polarisationsenergie desto kleiner sein müßte, von je mehr Nachbarn das Ion symmetrisch umgeben ist.

Nach den Untersuchungen von K. Fajans, H. Kohner und W. Geffcken[4]) beobachtet man in Lösungen mit zunehmender Konzentration eine immer größer werdende Refraktionsverminderung der Ionen. Da aber in einer Lösung die Ionen nicht so symmetrisch wie in einem Kristallgitter angeordnet sind, sondern eben die Bildung von temporären Molekeln aus zwei Ionen eine häufige Erscheinung sein wird, so muß in diesem Falle auch die gewöhnliche Polarisation eine große Rolle spielen.

---

[1]) M. Born u. W. Heisenberg, l. c. — [2]) P. Gombás u. Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **92**, 375, 1934. — [3]) K. Fajans, ZS. f. phys. Chem. **130**, 724, 1927. — [4]) K. Fajans, H. Kohner u. W. Geffcken, ZS. f. Elektrochem. **34**, 1, 1928 und K. Fajans, ebenda, S. 502. Die neueste Literatur über diese Frage ist bei W. Geffcken u. D. Price, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 81, 1934, zu finden.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß nach K. Fajans (l. c.) die Refraktionsverminderung des Anions der Alkalihalogenide durch die Formel

$$\Delta R_a = C \frac{R_a^2}{\delta^4}$$

in guter Näherung dargestellt wird. C bedeutet hier einen Faktor der annähernd konstant ist. Bei Lithiumhalogeniden z. B. ändert sich dieser Faktor von $C = 0{,}96$ bis 0,78. Bei den übrigen Alkalihalogeniden ist die Veränderlichkeit dieser Konstante noch geringer.

Es fragt sich nun, ob wir die Richtigkeit dieser Formel theoretisch einsehen können. In (4) ist ΔP proportional der Polarisierbarkeit des in das Kation eindringenden Teiles der Elektronenwolke des Anions, und dieser wird mit großer Annäherung der Polarisierbarkeit des ganzen Anions proportional sein. Wenn wir noch annehmen, daß der Differentialquotient von α nach P ebenfalls proportional α ist, so haben wir das Auftreten des Faktors R_a^2 in (9) theoretisch begründet. (4) ist außerdem mit $\mathfrak{E}$ multipliziert, und es fragt sich, welcher Potenz von δ $\mathfrak{E}$ in der Elektronenwolke des Kations umgekehrt proportional ist. In l. c. II fanden wir, daß die ganze Polarisationsenergie proportional δ^{-8} ist, daraus folgt, daß die Feldstärke mit der Entfernung wie δ^{-4} abnimmt in Übereinstimmung mit (9). Die übrigen in (4) vorkommenden Größen sind alle konstant und können deswegen in der Konstante C zusammengefaßt werden. Selbstverständlich ist die Abhängigkeit der Polarisationsenergie von δ ein sehr kompliziertes Problem und es könnten auch analytisch anders aussehende Funktionen die Abhängigkeit von der Polarisationsenergie W und δ beschreiben. Die angenäherte Gültigkeit von (9) spricht aber auch für die l. c. II benutzte Näherung bei der Berechnung der Polarisationsenergie.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, März 1935.

Der Advektionsmechanismus der atmosphärischen Druckschwankungen.

Von **Hans Ertel**, Berlin und **Sjan-zsi Li**, Peiping, z. Zt. Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1935).

Im Anschluß an eine Diskussion des Begriffs der Advektion sowie der speziellen und der allgemeinen Advektionstheorie von C. G. Rossby weisen wir in der allgemeinen Advektionstheorie von Rossby einen Fehler nach, der in den Anwendungen dieser Theorie auf die großen stratosphärischen Restglieder führt. Wir entwickeln eine neue Theorie der Advektion, die durch Vermeidung dieses Fehlers die stratosphärischen Restglieder reduziert. Anwendungen der neuen Advektionstheorie bestätigen die Ansichten v. Fickers über den atmosphärischen Advektionsmechanismus.

1. Begriff der Advektion. Aerologische Simultanaufstiege zur Zeit t_1 an zwei Orten A und B mögen die in Fig. 1 dargestellten Temperaturverteilungen (Temperatur T als Funktion der Höhe z) ergeben haben.

Nehmen wir an, daß der Ort B auf der Trajektorie (Bahn) der zur Zeit t_1 über dem Ort A befindlichen Luftsäule liegt, so daß diese Luftsäule, in der in allen Höhen die gleiche Windgeschwindigkeit (nach Größe und Richtung) herrschen möge, zu einer Zeit t_2 über B eintreffen muß.

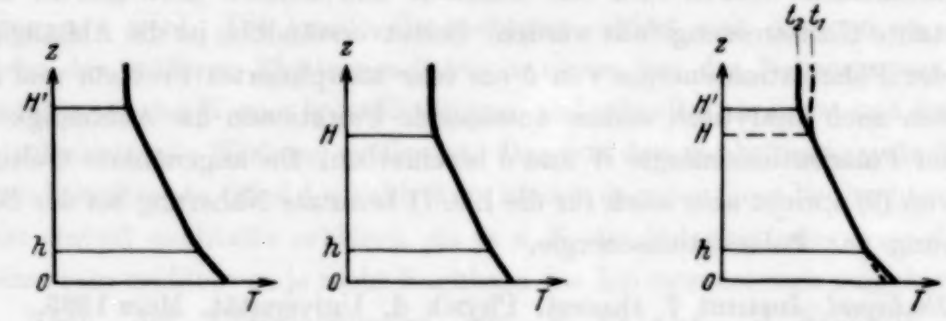


Fig. 1. Fig. 2

Wenn der Aufbau der Luftsäule sich während dieser Wanderung in der Zeit $t_2 - t_1$ nicht geändert hat, muß ein aerologischer Aufstieg zur Zeit t_2 in B jetzt die gleiche vertikale Temperaturverteilung ergeben, wie der Aufstieg zur Zeit t_1 in A. Stellen wir nun die beiden Aufstiege zu den Zeiten t_1 und t_2 in B in einem Diagramm zugleich dar, so läßt dieses Diagramm erkennen (Fig. 2), daß in gewissen Schichten (z. B. von 0 bis h und oberhalb H) „lokale" Temperaturänderungen (δT) aufgetreten sind (Erwärmung in der Schicht von 0 bis h; Abkühlung oberhalb H, verbunden mit Hebung der Stratosphärenbasis H von H nach H'), deren Ursache in horizontalen Luftmassentransporten zu suchen ist, die die ursprünglich

über B lagernde Luft durch Luftmassen anderer Temperatur ersetzen, ein Vorgang, für den sich in der Meteorologie der Ausdruck „Advektion" eingebürgert hat.

Die Heranfuhr anders temperierter Luft hat auch lokale Druckänderungen δp zur Folge. Ist beispielsweise (wie in Fig. 2) die Luft in der Stratosphäre überall durch kältere, dichtere (lokale Dichteänderung $\delta \varrho$ positiv) ersetzt worden, so tritt ersichtlich im Niveau H Druckanstieg ($\delta p > 0$) auf, der sich auch in den „advektionsfreien Raum" (von h bis H) hinein fortsetzt und erst unterhalb h durch die dort eintretende Erwärmung abgeschwächt wird. Nach der hydrodynamischen Kontinuitätsgleichung beträgt die lokale advektive Dichteänderung ($\delta_a \varrho$) in der Zeit $t_2 - t_1$

$$\delta_a \varrho = -\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial \varrho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \varrho v_y}{\partial y} \right) \mathrm{d}t,$$

(v_x, v_y = horizontale Komponenten der Windgeschwindigkeit), und in Verbindung mit der statischen Grundgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -g\varrho, \tag{1}$$

(g = Schwerebeschleunigung) errechnet man daraus, daß die gesamte advektive Massenänderung $\delta_a M = \int_z^\infty \delta_a \varrho \, \mathrm{d}z$ oberhalb eines beliebigen Niveaus z in diesem Niveau einer Druckänderung

$$\delta \pi (z) = -\int_z^\infty \int_{t_1}^{t_2} g \left(\frac{\partial \varrho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \varrho v_y}{\partial y} \right) \mathrm{d}z \, \mathrm{d}t \tag{2}$$

äquivalent ist, die also das „Druckäquivalent der advektiven Massenänderung oberhalb z" darstellt und kurz „advektive Druckänderung" genannt werden soll. In dem von uns betrachteten, durch die Fig. 1 und 2 illustrierten Vorgang ist $\delta p = \delta \pi (z)$, denn es wird infolge unserer Annahme, daß die Windgeschwindigkeit mit der Höhe nach Richtung und Größe konstant ist, eine im stabilen Gleichgewicht befindliche Luftsäule unverändert von A nach B transportiert. Nie wird dabei das Gleichgewicht in der Vertikalen gestört und es treten daher auch keine Vertikalverschiebungen auf.

Dieser Idealfall ist aber in der Atmosphäre so gut wie nie realisiert, vielmehr ändert sich gewöhnlich der Wind in der Vertikalen sowohl nach Größe und Richtung. Dann treten aber zu einer Zeit t in eine vertikale

Säule Luftmassen ein, die zur Zeit $t - \mathrm{d}t$ noch verschiedenen Luftsäulen angehörten und die daher untereinander nicht streng im Gleichgewicht sind. Es treten somit Vertikalverschiebungen auf, durch die sich die advektiv herangeführten Luftmassen ihren neuen Gleichgewichtslagen annähern. Jede Luftsäule befindet sich dann im „quasistatischen Gleichgewicht", in dem noch immer die statische Grundgleichung (1) bis auf Abweichungen höherer Ordnung erfüllt ist[1]).

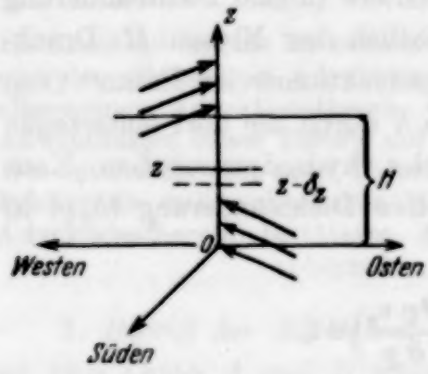


Fig. 3.

Beispielsweise wird die Advektion warmer Luft in der unteren Troposphäre aus SE. verbunden mit gleichzeitiger Advektion kalter stratosphärischer Luft aus SW. zur Folge haben, daß die warmen troposphärischen Luftmassen durch die darüber aufließenden (Fig. 3) stratosphärischen Kaltluftmassen einer Kompression unterworfen werden, durch die eine ursprünglich in der Höhe z liegende Schicht um ein von z abhängiges Stück $\delta z < 0$ (nach abwärts) verschoben wird. Jetzt zeigt ein in der fixen Höhe z befindliches Barometer nicht die ursprüngliche advektive Druckänderung $\delta\pi$ an, sondern (da die Masse $\varrho\delta z$ unter das Niveau z hinuntergedrückt wird)

$$\delta p = \delta\pi + g\varrho\,\delta z, \tag{3}$$

wobei für positives (negatives) $\delta\pi$ die Verschiebung δz negativ (positiv) sein muß. Von den durch Gleichung (3) verknüpften Größen ist nur δp beobachtbar ($g\varrho$ bekannt); wäre δz berechenbar, so könnte auch die advektive Druckänderung $\delta\pi$ bestimmt werden. Dieses ist nun der Fall, wenn der thermodynamische Weg der Vertikalverschiebung bekannt ist oder wenigstens hypothetisch vorgegeben wird (Adiabate, Polytrope).

Es muß hier kurz die Frage gestreift werden, warum sich denn die Meteorologie nicht in „positivistischer Genügsamkeit" mit den beobachtbaren lokalen Druckvariationen δp zufrieden gibt, sondern die Kenntnis der im allgemeinen nicht direkt meßbaren advektiven Druckänderung $\delta\pi$ verlangt, selbst wenn die Erfüllung dieses Verlangens die Einführung einer Hypothese zur Voraussetzung hat? Der Grund liegt in unserem Kausalitätsbedürfnis; wir wollen die für die synoptische Meteorologie so wichtige Luftdruckänderung δp nicht einfach als „brutale Tatsache"

[1]) Die Auswertung aerologischer Beobachtungen (Registrierungen) beruht auf der hinreichenden Gültigkeit der statischen Grundgleichung.

hinnehmen, sondern wünschen sie aus ihren Ursachen heraus zu verstehen. Daß eine solche Forderung durchaus sinnvoll und notwendig ist, ergibt folgende Überlegung: Selbst wenn man nur zwei „Ursachen" der Entstehung von Druckänderungen in einem Niveau z zuläßt, nämlich 1. Advektionsschwankungen ($\pm\,\delta\pi$), oberhalb z, 2. Schwankungen der Wärmezufuhr ($\pm\,\delta Q$) unterhalb z, so hat die Natur doch bereits fünf Möglichkeiten, eine bestimmte, etwa positive Druckänderung δp im Niveau z zu realisieren! ($+\,\delta\pi$; $+\,\delta Q$; $+\,\delta\pi$, $+\,\delta Q$; $+\,\delta\pi$, $-\,\delta Q$; $-\,\delta\pi$, $+\,\delta Q$; wobei die letzten zwei Kombinationen allerdings gewissen einschränkenden Bedingungen unterliegen müssen, damit ein positiver Effekt zustande kommt). Also zum physikalischen Verständnis der Entstehung lokaler Druckschwankungen δp benötigen wir die advektive Druckänderung $\delta\pi$, und es ist gewiß kein Zufall, daß die Forderung nach einer Bestimmung der Advektion $\delta\pi$ gerade in dem Zeitpunkt auftauchte, in dem durch die Arbeiten v. Fickers über die Konstitution zusammengesetzter Depressionen ein vertieftes Verständnis des Zyklonenmechanismus angebahnt wurde.

2. *Die Advektionstheorien von Rossby.* Die mathematische Behandlung des Advektionsproblems ließ dann auch nicht lange auf sich warten. Nach grundlegenden Vorarbeiten von Exner[1]), Steiner[2]) und Haurwitz[3]) gab Rossby[4]) eine elegante Methode zur Berechnung der Advektion $\delta\pi$, zunächst allerdings nur für den einfachen Fall, daß Advektion nur oberhalb eines Niveaus H (z. B. Stratosphärenbasis) eintritt, mithin die Luftsäule unterhalb $H\,(0 \leqq z \leqq H)$ einen „advektionsfreien Raum" darstellt. Es muß dann in diesem Raum die Vertikalverschiebung δz der Kontinuitätsgleichung $\dfrac{\partial \delta_z}{\partial z} = -\dfrac{\mathrm{d}\varrho}{\varrho}$ genügen, und indem Rossby annimmt, daß die Vertikalverschiebung adiabatisch erfolgt: $\dfrac{\mathrm{d}\varrho}{\varrho} = \dfrac{1}{\varkappa}\dfrac{\mathrm{d}p}{p}$, $\varkappa = c_p/c_v$) erhält er, weil $\mathrm{d}p$ hier durch das advektive Druckäquivalent $\delta\pi = \text{const}$ $(0 \leqq z \leqq H)$ gegeben ist: $\delta z = -\dfrac{\delta\pi}{\varkappa}\displaystyle\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{p}$ und damit nach (3):

$$\delta p = \delta\pi\left(1 - \frac{g\varrho}{\varkappa}\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{p}\right), \qquad 0 \leqq z \leqq H. \tag{4}$$

---

[1]) F. M. Exner, Köppen-Heft der Ann. d. Hydrogr. u. marit. Meteorol., 1926, S. 20–26. — [2]) L. Steiner, Meteorol. ZS. **43**, 271–276, 1926. — [3]) B. Haurwitz, ebenda **44**, 253–260, 1927. — [4]) C. G. Rossby, Beitr. z. Phys. d. freien Atmosph., Bd. XIII, S. 164–174.

Diese Grundformel der Rossbyschen „speziellen Advektionstheorie“[1]) gestattet nun die Berechnung der Advektion oberhalb H aus der beobachteten lokalen Druckvariation δp im advektionsfreien Raum und kann umgekehrt dazu dienen, zu prüfen, ob die Voraussetzung eines advektionsfreien Raumes in einem speziellen Falle zulässig ist, indem in diesem Falle

$$\delta p \Big/ \left(1 - g\frac{\varrho}{\varkappa}\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{p}\right) = \text{const} = \delta\pi$$

sein muß. Rossby gibt hierzu z. B. folgendes Beispiel:

Tabelle 1. Druck- und Temperaturänderungen vom 11. bis 13. 4. 1912 über Trappes (Paris).

Meereshöhe km	δp mm Hg	δT °C	$\left(1 - \frac{g\varrho}{\varkappa}\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{p}\right)$	$\delta\pi$ mm Hg	$-\delta z$ m
0,170	+ 14	— 5,6	1,00	14	0
1	+ 11	— 2,6	0,93	12	10
2	+ 10	— 0,1	0,85	12	24
3	+ 9	+ 4,5	0,78	12	39
4	+ 8	+ 0,7	0,72	11	57
5	+ 8	+ 0,5	0,65	12	77
6	+ 7	+ 0,7	0,60	12	100
7	+ 6	+ 0,9	0,55	11	127
8	+ 6	+ 0,4	0,50	12	157
9	+ 5	+ 0,1	0,45	11	193
10	+ 4	+ 3,4	0,41	10	234
11	+ 5	+ 11,7	0,37	14	282
12	+ 5	+ 13,9	0,35	14	338

Hiernach muß also die beobachtete Bodendruckzunahme von + 14 mm Hg durch eine stratosphärische Advektion gleichen Betrages erklärt werden, deren Existenz zusammen mit der Advektionsfreiheit der Troposphäre durch die (innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit der δp) hinreichende Konstanz der $\delta\pi$-Werte bewiesen ist.

In einer späteren Arbeit hat dann Rossby[2]) eine Theorie für den allgemeinsten Fall der Advektion in allen Höhen entwickelt (Rossbys „Allgemeine Advektionstheorie“); ein advektionsfreier Raum braucht also

[1]) „Spezielle Advektionstheorie“ wegen der einschränkenden Bedingungen [Gültigkeit der Formel (4) mit $\delta\pi = \text{const}$ nur im advektionsfreien Raum $0 \leqq z \leqq H$]. — [2]) C. G. Rossby, Beitr. z. Physik d. freien Atmosph., Bd. XIV, S. 240–265.

hier nicht vorausgesetzt zu werden. Die aus der speziellen Advektionstheorie übernommene Gleichung

$$\frac{\partial \delta z}{\partial z} = -\frac{\mathrm{d}\varrho}{\varrho} = -\frac{1}{\varkappa}\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{\delta \pi}{\varkappa p}$$

mit $\delta\pi = \text{const}$ muß hier in

$$\frac{\partial \delta z}{\partial z} = -\frac{\delta \pi(z)}{\varkappa p}$$

erweitert werden und ermöglicht zusammen mit (3) die Berechnung der Vertikalverschiebung

$$\left(\delta z = -\frac{p^{-1/\varkappa}}{\varkappa}\int_0^z p^{1/\varkappa - 1}\,\delta p\,\mathrm{d}z\right)$$

und damit der Advektion

$$\delta\pi(z) = \delta p + \frac{g p^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}}{\varkappa R T}\int_0^z p^{-\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\,\delta p\,\mathrm{d}z, \tag{5}$$

welcher Gleichung Rossby durch Einführung der potentiellen Temperatur $\vartheta = T\left(\frac{p_N}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}$ (p_N = Normaldruck, z. B. 760 mm Hg) die übersichtlichere Form

$$\delta\pi(z) = \delta p + \frac{g\cdot\vartheta^{-1}}{\varkappa R}\int_0^z \frac{\vartheta}{T}\,\delta p\,\mathrm{d}z \tag{6}$$

gibt.

3. Der Fehler der allgemeinen Advektionstheorie von Rossby. Die Anwendung der Gleichung (6) der Rossbyschen allgemeinen Advektionstheorie führt aber zu merkwürdigen Resultaten: Berechnet man nämlich nach Gleichung (6) die Advektion mit Hilfe von Mittelwerten der interdiurnen Druckvariationen δp für die einzelnen Kilometerniveaus, die zuerst von Schedler[1]), später von Haurwitz[2]) auf Grund umfangreichen aerologischen Materials ermittelt wurden, und zwar getrennt nach dem Vorzeichen der Bodendruckänderung ($\delta p_0 > 0$, $\delta p_0 < 0$), so ergibt sich das seltsame Ergebnis, daß die beobachteten Bodendruckänderungen, die nach Schedler z. B. $\delta p_0 = +5{,}3$ mm Hg, $\delta p_0 = -3{,}2$ mm Hg im Mittel

[1]) A. Schedler, Beitr. z. Physik d. freien Atmosph., Bd. VII, S. 88–101. — [2]) B. Haurwitz, Veröff. d. geophysik. Inst. Leipzig (2), Bd. III, Heft 5, 1927.

betragen, durch Advektionsvorgänge in den Schichten von 0 bis 14 km Höhe erst ungefähr zur Hälfte erklärt werden [Ertel[1])]; also noch die Hälfte der beobachteten Bodendruckänderungen müßte durch Massenverlagerungen oberhalb 14 km Höhe verursacht sein! Wendet man Rossbys Gleichung (6) auf Einzelfälle an, so wird dieses Ergebnis noch ungünstiger (Ertel, a. a. O.): Massenverlagerungen im Druckäquivalent von fast 30 mm Hg oberhalb 12 km Höhe mußten z. B. in einem Falle angenommen werden, um die beobachtete Bodendruckänderung auf Grund der Rossbyschen Theorie zu erklären. Da der mittlere Luftdruck im 12 km-Niveau nur 145 mm Hg beträgt, haben derartige Konsequenzen einer Theorie gewiß etwas Beunruhigendes an sich und machen einen Grundfehler der Theorie wahrscheinlich. Daß derart merkwürdige Ergebnisse nicht etwa als Summationsfehler bei der numerischen Auswertung der Formel (6) auftreten, sondern tatsächlich auf einen Grundfehler der Theorie hindeuten, wird durch folgende Betrachtung evident: Man muß doch annehmen, daß mit wachsender Höhe in der Stratosphäre die advektiven Massentransporte ($\delta\pi$) und die durch sie bewirkten Druckvariationen (δp) abnehmen und in einer Höhe ξ, in der die Gasgesetze noch gültig sind und daher die potentielle Temperatur (ϑ) noch einen endlichen Wert hat, praktisch verschwinden. Nach Gleichung (6) muß dann gelten:

$$\int_0^{\xi} \frac{\vartheta}{T}\,\delta p\,\mathrm{d}z = 0.$$

Dieses Integral ist folgendem Flächeninhalt in einem $\vartheta, \delta p$-Diagramm (ϑ = Ordinate, δp = Abszisse) äquivalent:

$$\int_{\delta p_0}^{\delta p_\xi \to 0} \vartheta\,\mathrm{d}(\delta p) = 0. \tag{7}$$

Trägt man also die beobachteten lokalen Druckvariationen δp als Abszissen, die zugehörigen potentiellen Temperaturen als Ordinaten auf[2]), so muß die Kurve $\vartheta(\delta p)$ zwischen δp_0 (Bodendruckänderung) und $\delta p_\xi \to 0$ mit der Abszisse positive und negative Flächenstücke in gleichem Betrag einschließen. Die Figur (4) zeigt davon nichts, obwohl sie die δp als Funktion von ϑ in einem Fall darstellt, der eigentlich ein Musterbeispiel für Rossbys

[1]) H. Ertel, Gerlands Beitr. z. Geophys. **25**, 59—73, 1930. — [2]) Durch ein analoges Diagramm (polytrope Temperatur, δp) läßt sich auch zeigen, daß der Fehler nicht von der Annahme *adiabatischer* Verschiebungen herrühren kann.

Theorie abgeben müßte, indem, wie Thomas [1]), der diesen Fall kürzlich eingehend untersucht hat, nachwies, die enorme Bodendrucksteigerung von $\delta p_0 = +\ 35$ mm Hg fast ausschließlich stratosphärischen Advektionsvorgängen (stratosphärischer Kaltlufteinbruch) ihre Existenz verdankt.

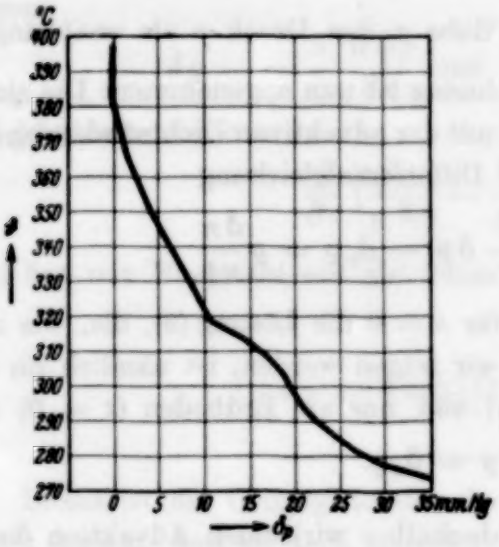


Fig. 4.

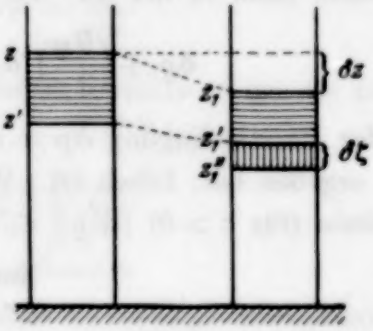


Fig. 5.

Wo steckt nun aber der Fehler der Rossbyschen allgemeinen Advektionstheorie? Er steckt in Rossbys stillschweigender Voraussetzung, daß die durch Advektion bewirkte Dichteänderung

$$\delta_a \varrho = -\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial \varrho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \varrho v_y}{\partial y} \right) \mathrm{d}t = -\frac{1}{g} \frac{\partial \delta \pi(z)}{\partial z} \text{ [2])} \tag{8}$$

während der Verschiebung genau erhalten bleibt. Wir werden diese Behauptung gelegentlich der Ableitung unserer neuen Advektionstheorie beweisen.

4. Die neue Advektionstheorie. Wir geben der Adiabatengleichung die Form

$$\mathrm{d}\varrho - \mathrm{d}'\varrho = \varrho \frac{\delta \pi(z)}{\varkappa p}, \tag{9}$$

auf deren linker Seite eine adiabatische Dichteänderung steht, ausgedrückt als Differenz der gesamten Dichteänderung $\mathrm{d}\varrho$ und der nicht adiabatischen Dichteänderung $\mathrm{d}'\varrho$, die auf Advektion zurückgeführt werden muß. Zerlegen wir $\mathrm{d}\varrho$ in einen lokalen und einen Verschiebungsanteil, so können

[1]) H. Thomas, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Berlin, Phys.-Math. Kl., 1934, S. 222–236. — [2]) Vgl. Gleichung (2).

wir, da die Verschiebung δz nur von der Differenz $\delta\pi - \delta p$ abhängt, auch schreiben:

$$\delta\varrho + \left(\frac{\partial\varrho}{\partial p}\right)(\delta\pi - \delta p) - \mathrm{d}'\varrho = \varrho\frac{\delta\pi}{\varkappa p}, \tag{10}$$

indem wir in $\left(\frac{\partial\varrho}{\partial p}\right)$ an Stelle der Höhe z den Druck p als unabhängige Variable wählten. In Rossbys Rechnung ist nun angenommen: Die nichtadiabatische Dichteänderung $\mathrm{d}'\varrho$ ist mit der advektiven Dichteänderung $\delta_a\varrho$ identisch, denn in der Tat hat die Differentialgleichung

$$\delta\varrho + \left(\frac{\partial\varrho}{\partial p}\right)(\delta\pi - \delta p) - \delta_a\varrho = \varrho\frac{\delta\pi}{\varkappa p}$$

mit der Randbedingung $\delta p = \delta\pi$ für $z = 0$ die Lösung (5), die, wie sich oben ergeben hat, falsch ist. Wie wir zeigen werden, ist nämlich im allgemeinen (für $z > 0$) $|\mathrm{d}'\varrho| < |\delta_a\varrho|$ und nur am Erdboden ($z = 0$) gilt

$$\lim_{z\to 0}\mathrm{d}'\varrho = \delta_a\varrho.$$

Denn unter dem Einfluß der nur oberhalb z wirkenden Advektion $\delta\pi\,(z)$ werden die horizontalen Begrenzungsflächen (Fig. 5) z bzw. z' eines Einheitsvolumenelements (Querschnitt = 1), Höhe $z' - z = 1$) nach z_1 bzw. z_1' versetzt, wobei z. B. die Verschiebung δz durch $\delta z = -\frac{\delta\pi(z)}{\varkappa}\int_0^z\frac{\mathrm{d}z}{p}$ gegeben ist. Findet nun gleichzeitig eine advektive Dichteänderung $\delta_a\varrho$ zwischen z und z' statt, so bildet nicht z_1', sondern z_1'' die neue Gleichgewichtslage der Basisfläche, weil infolge der zusätzlichen advektiven Druckbelastung $g\,\delta_a\varrho$ das Niveau z_1' um $z_1' - z_1'' = \delta\zeta = g\,\delta_a\varrho\cdot\frac{\delta z}{\delta\pi}$ heruntergedrückt wird[1]), was eine Dichteänderung $\varrho\,\delta\zeta = \varrho\,g\,\delta_a\varrho\cdot\frac{\delta z}{\delta\pi}$ zur Folge hat, so daß die gesamte, auf Advektion zurückgehende Dichteänderung[2])

$$\mathrm{d}'\varrho = \delta_a\varrho + g\varrho\,\delta_a\varrho\cdot\frac{\delta z}{\delta\pi} = \delta_a\varrho\left(1 + g\frac{\varrho\,\delta z}{\delta\pi}\right) \tag{11}$$

beträgt, wofür nach Gleichung (3)

$$\mathrm{d}'\varrho = \delta_a\varrho\cdot\frac{\delta p}{\delta\pi} \tag{12}$$

geschrieben werden kann.

---

[1]) Es ist $\frac{\delta z}{\delta\pi}$ die Verschiebung bei der Belastung 1. — [2]) Da $\delta\pi$ und δz entgegengesetzte Vorzeichen haben, ist $|\mathrm{d}'\varrho| < |\delta_a\varrho|$ (für $z > 0$).

Nun ist die durch Substitution von (12) in (10) resultierende Differentialgleichung

$$\delta\varrho + \left(\frac{\partial\varrho}{\partial p}\right)(\delta\pi - \delta p) - \delta_a\varrho \cdot \frac{\delta p}{\delta\pi} = \varrho\,\frac{\delta\pi}{\varkappa p} \tag{13}$$

wegen

$$\delta\varrho = -\frac{1}{g}\,\frac{\partial\,\delta p}{\partial z} \quad \text{und} \quad \delta_a\varrho = -\frac{1}{g}\,\frac{\partial\,\delta\pi}{\partial z}$$

gleichbedeutend mit

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\delta p}{\varrho\,\delta\pi} - \frac{1}{\varrho}\right) = -\frac{g}{\varkappa p} \tag{14}$$

und hat mit Rücksicht auf die Grenzbedingung $\lim_{z \to 0} \delta p = \delta\pi$ die Lösung

$$\delta p = \delta\pi\,(z)\left(1 - \frac{g\varrho}{\varkappa}\int_0^z \frac{\mathrm{d}\,z}{p}\right). \tag{15}$$

Dieses ist die Grundgleichung der neuen Advektionstheorie, der man sofort ansieht, daß sie auch Rossbys spezielle Advektionstheorie als den Spezialfall $\delta\pi\,(z) = \text{const} = \delta\pi\,(H)\,[0 \leqq z \leqq H]$ enthält.

5. Anwendungen der neuen Advektionstheorie. Die Gleichung (15) ermöglicht die Berechnung des advektiven Druckäquivalents $\delta\pi(z)$ für jedes Niveau z, weiterhin die Ermittlung der advektiven Dichteänderung $\delta_a\varrho$ durch Differentiation [Gleichung (8)], und erlaubt somit die Beantwortung der wichtigen Frage, welchen Anteil jede Schicht der Atmosphäre zur resultierenden Bodendruckänderung δp_0 beisteuert. Legt man der Berechnung der $\delta\pi$-Werte nach Gleichung (15) die von Schedler (a. a. O.) ermittelten δp-Werte zugrunde, welche Mittelwerte zahlreicher aerologischer Aufstiege in Mitteleuropa darstellen, die nach dem Vorzeichen der Bodendruckänderungen ($\delta p_0 > 0$, $\delta p_0 < 0$) getrennt ermittelt wurden (interdiurne Druckänderungen, in Fig. 6 durch die gestrichenen δp-Kurven entsprechend den Bodendruckänderungen

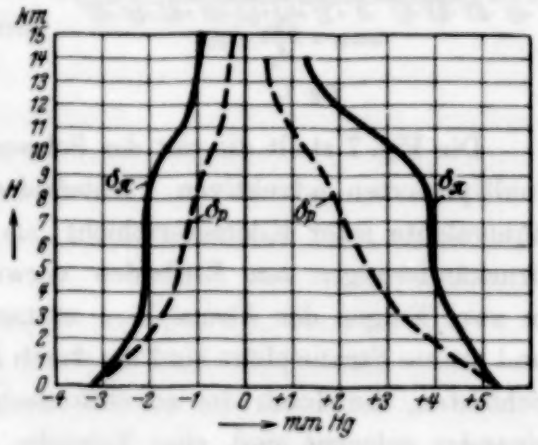


Fig. 6.

$$\delta p_0 = +\,5{,}3 \text{ mm Hg}, \quad \delta p_0 = -\,3{,}2 \text{ mm Hg}$$

dargestellt), so haben die daraus nach Gleichung (15) berechneten $\delta\pi$-Kurven den in gleicher Figur dargestellten Verlauf. Aus diesen $\delta\pi$-Kurven läßt sich z. B. ablesen: Zu einem Bodendruckanstieg $\delta p_0 = +5{,}3$ mm Hg haben die Schichten oberhalb 4,5 km mit $\delta\pi\,(4{,}5) = 4{,}0$ mm Hg, die Schichten oberhalb 14 km Höhe mit $\delta\pi\,(14) = 1{,}3$ mm Hg beigetragen. Dieses „Restglied" $\delta\pi\,(14)$ ist wesentlich geringer als dasjenige, das die Rossbysche Theorie mit der Gleichung (6) liefert, nach der die Schichten oberhalb 14 km Höhe noch $\delta\pi\,(14) = 2{,}9$ mm Hg, also über 50% der Bodendrucksteigerung, zum Zustandekommen der letzteren liefern sollten!

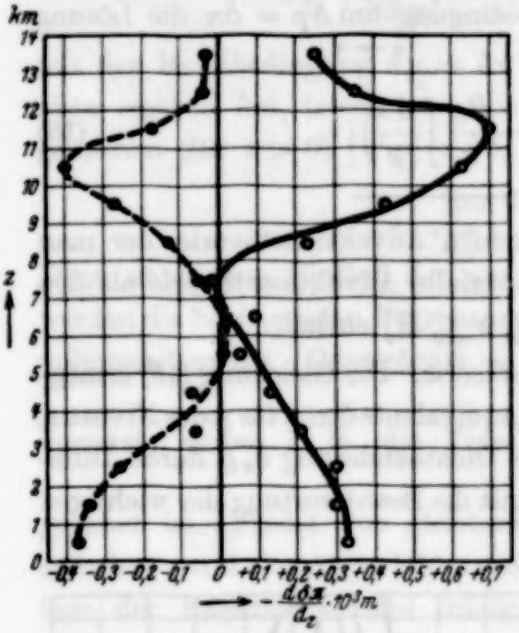


Fig. 7.

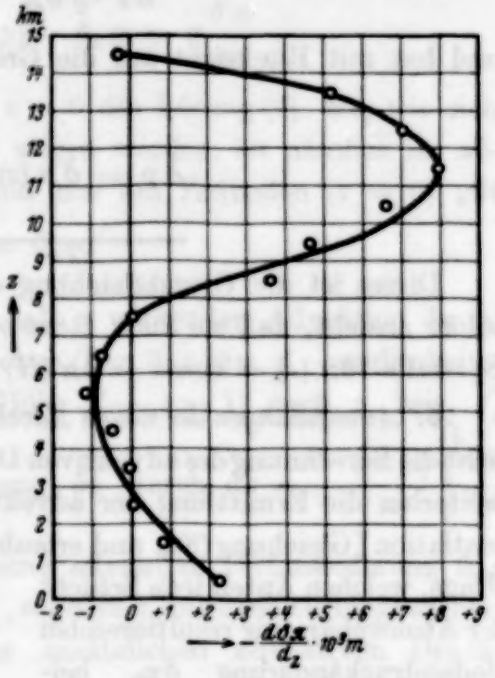


Fig. 8.

Die Fig. 7 stellt die mit der Schwerebeschleunigung (sowie mit 10^3 m) multiplizierten advektiven Dichteänderungen $\delta_a\varrho$ dar, also die Druckäquivalente jeder Kilometerschicht; sie läßt klar erkennen, daß die Luftdruckänderungen am Erdboden vorwiegend durch Advektionsvorgänge in zwei Etagen der Atmosphäre zustande kommen: Untere Troposphäre und untere Stratosphäre sind die durch kräftige Advektion ausgezeichneten Schichten, die durch die advektionsschwache mittlere Troposphäre voneinander getrennt sind, eine Tatsache, die bereits 1921 von v. Ficker[1]) (auf Grund der Verteilung der potentiellen Temperatur in einem Meridionalschnitt der Atmosphäre) klar erkannt und in ihrer Bedeutung für die Zyklogenese gewürdigt wurde.

[1]) H. v. Ficker, Meteorol. ZS. **38**, 65—70, 1921.

Zwar liefert auch die Rossbysche allgemeine Advektionstheorie eine Bestätigung der Ansicht v. Fickers über die Dreiteilung der Atmosphäre hinsichtlich der in ihr stattfindenden Advektionsvorgänge (H. Ertel, a. a. O.), doch werden die sich dabei ergebenden unnatürlich großen stratosphärischen Restglieder erst durch die hier entwickelte Theorie der Advektion auf plausible Beträge reduziert.

Für den von Thomas kürzlich untersuchten Fall einer fast rein stratosphärisch bedingten Bodendrucksteigerung von 35 mm Hg ergibt die Rossbysche Gleichung (6) ein stratosphärisches Restglied von $\delta\pi$ (15) $= +$ 27 mm Hg; unsere neue Advektionstheorie dagegen ergibt das in Fig. 8 dargestellte Resultat, das mit dem von Thomas gefundenen (a. a. O., Fig. 10) in bester Übereinstimmung steht. Dieses Ergebnis ist für unsere Theorie um so befriedigender, als Thomas sein Resultat auf völlig anderem Wege erhielt, nämlich unter Benutzung der Tatsache einer in dem behandelten Falle in 15 km Höhe vorhandenen Druckausgleichsfläche.

Die nächste Verallgemeinerung der hier entwickelten Theorie bestände in dem Fallenlassen der speziellen Annahme adiabatischer (bzw. polytroper) Zustandsänderungen, also in der Untersuchung der Modifikationen der Lösung (15), die sich durch Berücksichtigung der Wärmezufuhr δQ in der Verallgemeinerung der Gleichung (13)

$$\delta\varrho + \left(\frac{\partial\varrho}{\partial p}\right)(\delta\pi - \delta p) - \delta_a\varrho \cdot \frac{\delta p}{\delta\pi} = \frac{\varrho\,\delta\pi}{\varkappa p} - \frac{\varrho\,\delta Q}{c_p T}$$

ergeben, welche Aufgabe im Meteorologischen Institut der Universität Berlin zur Zeit bereits bearbeitet wird.

Nochmals „H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie".

Von **Hugo Dingler** in München.

(Eingegangen am 12. März 1935.)

Herr K. Reidemeister macht mich freundlich darauf aufmerksam, daß die Betrachtung in Nr. 2 meiner Note gleichen Titels[1]) nur gilt für $(i, k \neq l)$. Dann aber ergibt sich als die notwendige und hinreichende Bedingung, welche zu den Helmholtzschen Forderungen hinzukommen muß, um die euklidische Geometrie zu erhalten: *Es sollen bei einem Orthogonalsystem von Parameterlinien die Parameterflächen* $x_l = \text{const}$ *durch die* x_l*-Parameterlinien isometrisch aufeinander bezogen sein.* So daß z. B. eine Parameterfläche $x_l = \text{const}$ längs der x_l-Parameterlinien eine isometrische Translation erfahren kann $(l = 1, 2, 3)$. Es muß also l. c. überall statt „isometrische Translation" heißen „orthogonale isometrische Translation", wenn man sie kurz so bezeichnet. Alles andere bleibt richtig.

Beweis. 1. Wegen der Orthogonalität hat das Linienelement die Form $ds^2 = \Sigma a_{ii}\, dx_i^2$ $(i = 1, 2, 3)$. Wegen der isometrischen Bezogenheit der Parameterflächen jeder Schar aufeinander sind die a_{ii} Funktionen von x_i allein. Dann kann ds^2 durch Einführung neuer Parameter auf die euklidische Form gebracht werden.

2. Das Linienelement eines euklidischen Raumes $ds^2 = \Sigma a_{ik}\, dx_i\, dx_k$ $(a_{ik} = \text{const})$ kann stets durch Einführung neuer Parameter auf die Form $ds^2 = \Sigma\, dx_i^2$ gebracht werden[2]), d. h. auf ein orthogonales Parametersystem. Dann erfüllen die Koeffizienten wegen ihrer Konstanz die Bedingung der isometrischen Translation.

Also liefert die Bedingung den euklidischen Raum, und umgekehrt erfüllt jeder solcher die Bedingung. Diese ist also hinreichend und notwendig.

Ergänzend muß über die Sachlage des Helmholtzschen Problems folgendes hinzugefügt werden:

1. Was Helmholtz die „freie Beweglichkeit der starren Körper" nennt, ist nicht die vollständige, sondern eine bereits eingeschränkte. Bei den nichteuklidischen Geometrien muß sich der starre Körper bei der Bewegung, wie eben gezeigt, *relativ zu den Parameterlinien mindestens einer*

[1]) H. Dingler, ZS. f. Phys. **90**, 390, 1934. — [2]) Bianchi-Lukat, Vorlesungen usw. 1899, S. 577 f.

Schar stets verzerren. Es ist bei diesen Geometrien keine Wahl der Parameterlinien möglich, so daß diese Verzerrung nicht einträte. (So ist z. B. bei den von Beltrami behandelten Verschiebungen eines Stückes einer Fläche konstanter positiver oder negativer Krümmung auf ihr selbst die Starrheit des verschobenen Stückes zwar *für uns* vorhanden, aber nicht intrinsec, d. h. nicht relativ zu den Parameterlinien, falls längs der Meridiane verschoben wird.)

2. Der Grund, warum Helmholtz bei seinen Forderungen nicht *eine* eindeutige, sondern *mehrere* Geometrien noch erhält, ist der, daß er keine Definition der Streckengleichheit einführt. Daher bestimmen seine Forderungen, entgegen seiner anfänglichen Absicht, keine eindeutige Geometrie.

3. Die bei seinen Forderungen noch mögliche *partiell*-freie Bewegung der starren Körper ist zwar ein interessantes geometrisches Resultat, sagt aber nichts über die Möglichkeit einer nichteuklidischen Geometrie für den praktischen Gebrauch (in „unserem Raum").

4. Für jeden praktischen Gebrauch der Geometrie — sei es unabhängig vom Physikalischen, oder sei es für die Physik selbst in Apparatebau, Instrumentenherstellung, logisch-mathematischen Ansatz physikalischer Probleme — bedarf es bereits einer *eindeutigen* Geometrie, einer *„Gebrauchsgeometrie"*. In dieser muß eine eindeutige ideelle Definition der Streckengleichheit explizit oder implizit vorliegen. Daß diese bei der Herstellung von Meßinstrumenten *auch wirklich benutzt wird*, habe ich in meinen „Grundlagen der Geometrie", Stuttgart 1933, nachgewiesen.

5. Niemand hat noch eine *solche* eindeutige Definition der Streckengleichheit für eine nichteuklidische Geometrie zu geben vermocht, daß sie eine eindeutige nichteuklidische Gebrauchsgeometrie geliefert hätte. Der Grund ist der, daß die *einzige* Definition der Streckengleichheit, die mit denjenigen qualitativen Mitteln, welche bei der Entscheidung über die Gebrauchsgeometrie zur Verfügung stehen, eindeutig formuliert werden kann, diejenige ist, welche auf die euklidische Geometrie führt, und welche ich l. c. gegeben habe. Die Meinung, daß diese Entscheidung durch Messung fallen könne, ist abwegig, da zu der Messung stets Instrumente nötig sind, die ohne eine eindeutige ideelle Festlegung der Gebrauchsgeometrie (welche die Manipulationen der Herstellung vom Geiste aus regiert und sie eindeutig festlegen muß) nicht hergestellt werden können, und diese so bereits enthalten. Die Genauigkeit, mit der solche Messungen etwa möglich wären, ist restlos abhängig von der Genauigkeit, mit der die Gebrauchsgeometrie

bei der Herstellung der Messungsinstrumente zur Anwendung kam, und kann daher niemals eine davon unabhängige Entscheidung liefern.

Auch der oft vertretene Glaube (es ist nichts anderes), daß eine solche Eindeutigkeit sich „allmählich" sozusagen von selbst herausarbeite, ist unhaltbar. Eine genaue Analyse der Herstellung von Meßinstrumenten zeigt, daß ohne für jeden Herstellungsschritt zu treffende bewußte oder unbewußte geistige Entscheidungen (die eben die Gebrauchsgeometrie liefert) niemals ein Fortschritt von einer geringeren zu einer höheren Eindeutigkeit (und damit Genauigkeit) möglich ist. Dies läßt sich auch rein gedanklich einsehen und beweisen (siehe „Gr. d. Geom."). Jedenfalls können so wichtige physikalische Aussagen nicht auf solchen Glauben gegründet werden.

6. Nur eine systematische Methodik der Aufstellung der Gebrauchsgeometrie mit einer genauen Analyse der Herstellungsvorgänge, wie ich sie l. c. durchgeführt habe, kann in diesen Fragen die letzte Entscheidung fällen. Ebenso kann die Frage, ob es einen vertretbaren Sinn habe, neben der Gebrauchsgeometrie später noch rein theoretische, davon verschiedene Geometrien in analytischer Form einzuführen, endgültig nur durch eine systematische Methodik entschieden werden. Dort zeigt sich, daß eine solche Einführung methodisch nicht zu rechtfertigen ist.

Korpuskel und Lichtquanten.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 18. März 1935.)

Die Gastheorie relativistisch bewegter Teilchen, die der Bose-Statistik unterliegen, wird entwickelt. Im Falle vollständiger Entartung herrscht eine maximale Dichte, welche nicht überschritten werden kann, so daß bei jeder weiteren „Kompression" der Überschuß über dieselbe kondensieren muß. Es herrscht thermodynamisches Phasengleichgewicht zwischen „Dampf" und Kondensat. Im Falle verschwindender Ruhmasse unterliegt dieses „gesättigte, ideale Gas" den gleichen Gesetzen wie der Strahlungshohlraum.

In der folgenden Arbeit behandeln wir die Gastheorie relativistisch bewegter Teilchen, die der Bose-Statistik unterliegen. Es ist dies also die Verallgemeinerung der von Einstein für „klassisch" bewegte Korpuskeln entwickelten Theorie der Gasentartung auf beliebig schnelle Teilchen, somit auch auf Lichtquanten. Die Gesetze der Hohlraumstrahlung werden daher von dieser relativistischen Gastheorie mit umfaßt, die im übrigen für alle praktisch vorkommenden Temperaturen und Dichten mit der gewöhnlichen Maxwell-Boltzmannschen Gastheorie übereinstimmt. Licht und Materie sind zwei extrem und entgegengesetzt gelegene Spezialfälle des relativistischen Korpuskelgases. Die Korpuskeln des materiellen Gases sind charakterisiert durch große Ruhmasse und geringe Teilchendichte (geringe Entartung), die Lichtquanten der Hohlraumstrahlung gerade umgekehrt durch verschwindende Ruhmasse und große Teilchendichte (vollständige Entartung). Da in einigen neueren Arbeiten vor allem von de Broglie[1]) der Vorschlag gemacht worden ist, den Lichtquanten eine zwar sehr kleine, aber doch endliche Ruhmasse zuzuschreiben (wobei die Beziehung zwischen Impuls und Energie der speziellen Relativitätstheorie zu entnehmen ist), wird es vielleicht auch von diesem Gesichtspunkt nicht überflüssig sein, festzustellen, wie sich die Strahlungsgesetze bei Annahme einer endlichen Ruhmasse der Lichtquanten modifizieren. So soll wenigstens immer die Abweichung von den üblichen Gesetzen bis zu Gliedern zweiter Ordnung in der Ruhmasse angegeben werden.

---

[1]) L. de Broglie, Untersuchungen zur Quantentheorie. S. 46ff. Leipzig 1927 und Une nouvelle conception de la lumière. S. 33, Gleichung (61); S. 47, 48. Paris 1934.

Für die Anzahl der Teilchen pro cm³ mit Energien zwischen ε und $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ findet man

$$\varrho(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \mu} - 1}. \tag{1}$$

Man braucht dazu bekanntlich nur die allgemeine Verteilungsfunktion $\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \mu} - 1}$ der Bose-Statistik mit der Zellenanzahl

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon} \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$$

der Energieschale zu multiplizieren. Wegen

$$\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z = 4\pi p^2\,\mathrm{d}p \quad \text{und} \quad p = \frac{1}{c}\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$$

ergibt sich für

$$Z = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon.$$

Der „Entartungsparameter" $\lambda = e^{-\mu}$ bestimmt sich dabei aus der Gesamtzahl n der Teilchen pro cm³ gemäß

$$n = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1} = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \varphi(\varepsilon_0, \lambda, \tau) \tag{2}$$

durch Auflösung nach λ. Da $\varrho(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ immer positiv sein muß und ε/kT beliebig kleine Werte annehmen kann, darf λ höchstens gleich 1 werden. Da mit wachsendem λ auch n zunimmt, gibt es somit eine maximale Teilchendichte n_m, die für $\lambda = 1$ erreicht wird und welche nicht überschritten werden kann. Man sagt dann, das Gas ist vollständig entartet. Je nach den Werten der Parameter ε_0 und λ in (2) erhalten wir folgende wichtige Grenzfälle. Ist die Dichte gering, also $\lambda \ll 1$, so daß wir uns bei allen Entwicklungen von (1) nach λ auf die niederste Potenz beschränken können, so erhalten wir aus (1)

$$\varrho(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi\lambda}{h^3 c^3} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon, \tag{3}$$

also die Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsfunktion für ein relativistisches Gas, wie es zuerst von Jüttner[1]) behandelt worden ist. Setzt man

[1]) F. Jüttner, Ann. d. Phys. **34**, 856, 1911.

$\varepsilon = \varepsilon_0 + w$ mit $w \ll \varepsilon_0$, so geht natürlich dieses Gas in das gewöhnliche Maxwellsche Gas über.

Führt man dagegen die Bedingung $w \ll \varepsilon_0$ in die allgemeine Formel (1) ein, so ergeben sich die Formeln für das entartete (klassische) Gas, wie sie zuerst von Einstein[1]) entwickelt worden sind. Der Fall $\lambda = 1$ entspricht der vollständigen Entartung.

Betrachtet man dagegen den anderen Grenzfall, daß die Ruhenergie ε_0 sehr klein ist, so hat man es wegen $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$, da ε endliche Werte besitzt, mit Teilchen zu tun, die sich fast mit der Lichtgeschwindigkeit c bewegen. Im Falle der vollständigen Entartung $\lambda = 1$ ergeben sich hier die Gesetze der Hohlraumstrahlung, also das Stefan-Boltzmannsche und das Plancksche Gesetz.

Das Integral (2) wollen wir nun nach dem Entartungsparameter λ entwickeln und auf bekannte Funktionen zurückzuführen trachten. Man erhält so

$$n = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon \nu}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, \mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu J(\nu), \tag{4}$$

wobei wir zur Abkürzung

$$J(\nu) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon \nu}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, \mathrm{d}\varepsilon \tag{5}$$

gesetzt haben. Das Integral (5) läßt sich nun auf die Hankelschen Funktionen, also Lösungen der Besselschen Differentialgleichung zurückführen. Sie liegen in den bekannten Funktionentafeln von Jahnke-Emde[2]) tabuliert vor und können daher für jeden speziellen Wert unmittelbar angegeben werden. Setzen wir nämlich

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \mathfrak{Cof}\, x, \qquad \mathrm{d}\varepsilon = \varepsilon_0 \mathfrak{Sin}\, x\, \mathrm{d}x,$$

so folgt

$$J(\nu) = \varepsilon_0^3 \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon \nu}{kT} - \mathfrak{Cof}\, x} \mathfrak{Cof}\, x\, \mathfrak{Sin}^2 x\, \mathrm{d}x.$$

Wegen $\mathfrak{Sin}^2 x \mathfrak{Cof}\, x = \frac{1}{4}(\mathfrak{Cof}\, 3x - \mathfrak{Cof}\, x)$ wird also mit $\varepsilon_0/kT = \alpha$

$$J(\nu) = \frac{\varepsilon_0^3}{4}\left[\int_0^{\infty} e^{-\alpha\nu \mathfrak{Cof}\, x} \mathfrak{Cof}\, 3x\, \mathrm{d}x - \int_0^{\infty} e^{-\alpha\nu \mathfrak{Cof}\, x}\, \mathrm{d}x\right].$$

---

[1]) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3. — [2]) E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven. 2. Aufl., Leipzig u. Berlin 1933. S. 199ff.

Nun kann man aber die Hankelsche Funktion $H_n^{(1)}$ der n-ten Ordnung nach Heine[1]) durch das Integral

$$\int_0^\infty e^{-\alpha \operatorname{Cof} x} \operatorname{Cof} n x \, dx = \frac{\pi}{2} i^{n+1} H_n^{(1)}(i\alpha) \tag{6}$$

definieren. Es ergibt sich also

$$J(\nu) = \frac{\pi \varepsilon_0^3}{8} [H_3^{(1)}(i\alpha\nu) + H_1^{(1)}(i\alpha\nu)].$$

Auf Grund der für jede Bessel-Funktion gültigen Rekursionsformel

$$H_{n+1}^{(1)}(x) + H_{n-1}^{(1)}(x) = \frac{2n}{x} H_n^{(1)}(x) \tag{7}$$

ist aber

$$H_3^{(1)}(i\alpha\nu) + H_1^{(1)}(i\alpha\nu) = \frac{4}{i\alpha\nu} H_2^{(1)}(i\alpha\nu)$$

und wir erhalten somit für $J(\nu)$

$$J(\nu) = \frac{\pi \varepsilon_0^3}{2} \frac{H_2^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu}. \tag{8}$$

Die Teilchendichte n wird somit in expliziter Gestalt als Funktion von Temperatur und Entartungsparameter auf folgende Weise dargestellt:

$$\boxed{n = \frac{2\pi^2 \varepsilon_0^3}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu \frac{H_2^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu}} \quad \left(\alpha = \frac{\varepsilon_0}{kT}\right). \tag{9}$$

Da im „Jahnke-Emde" nur die numerischen Tabellen von $H_0^{(1)}$ und $H_1^{(1)}$ aufgenommen sind, hätten wir somit noch entsprechend (7) $H_2^{(1)}$ aus $H_0^{(1)}$ und $H_1^{(1)}$ nach

$$H_2^{(1)}(i\alpha\nu) = H_0^{(1)}(i\alpha\nu) + \frac{2 H_1^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu} \tag{10}$$

zu berechnen.

Wir behandeln nun den Grenzfall $\alpha = \varepsilon_0/kT \gg 1$, der dem Übergang zur klassischen Mechanik entspricht. Dazu verwenden wir die asymptotische Funktion, in die $H_2^{(1)}$ für große Argumente übergeht. Es gilt [2]) für große Argumente α

$$\frac{1}{i} H_2^{(1)}(i\alpha\nu) = \frac{e^{-\alpha\nu}}{\sqrt{\frac{1}{2}\pi\alpha\nu}} S_2(2\alpha\nu) \tag{11}$$

mit

$$S_2(2\alpha\nu) = 1 + \frac{15}{8\alpha\nu} + \frac{105}{128} \frac{1}{\alpha^2\nu^2} + \cdots. \tag{12}$$

[1]) Jahnke-Emde, l. c. S. 218. — [2]) Jahnke-Emde, l. c. S. 203.

Also erhalten wir, wenn wir noch $\lambda e^{-\alpha}$ durch σ ersetzen

$$\boxed{n = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^\nu \nu^{-3/2} S_2(2\alpha\nu).} \tag{13}$$

Für sehr große $\alpha = \varepsilon_0/kT$ können wir gemäß (12) $S_2(2\alpha\nu)$ durch 1 ersetzen und erhalten so in

$$n = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^\nu \nu^{-3/2} \tag{14}$$

die von Einstein[1]) angegebene Beziehung. Der Einfluß der Relativitätstheorie zeigt sich also darin, daß jedes Glied in (14) nach (13) mit $S_2(2\alpha\nu)$ zu multiplizieren ist. Bei gegebenem Entartungsparameter σ wird dadurch die Teilchendichte vergrößert. Ist also insbesondere $\sigma = 1$, so haben wir vollständige Entartung und wir erhalten für die maximale Dichte

$$\boxed{n_m = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu^{3/2} S_2(2\alpha\nu).} \tag{15}$$

Wir sehen also, daß durch den Einfluß der relativistischen Korrektionen die Entartungsdichte gegenüber derjenigen für das klassische Gas vergrößert wird. Die Entartung tritt also nach der Relativitätstheorie erst bei einer größeren Teilchenkonzentration auf. Allerdings ist der Unterschied praktisch ein sehr geringer, wie ein numerischer Überschlag unmittelbar zeigt.

Bei allen praktisch erreichbaren Dichten ist das Gas von seinem vollständigen Entartungszustand sehr weit entfernt, also $\sigma \ll 1$ und man kann sich daher in (9) mit dem ersten Glied begnügen. Man erhält so

$$n = \frac{2\pi^2 \varepsilon_0^3}{h^3 c^3} \lambda \frac{H_2^{(1)}(i\alpha)}{i\alpha} \tag{9a}$$

und dies in (3) eingeführt, ergibt die relativistische Verteilungsfunktion eines Maxwellschen Gases mit $\alpha = \varepsilon_0/kT$ in der Gestalt

$$\varrho(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{2n}{\pi \varepsilon_0^2 kT} \frac{i}{H_2^{(1)}\left(\frac{i\varepsilon_0}{kT}\right)} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, d\varepsilon. \tag{16}$$

Setzt man dagegen in (3) $\varepsilon = \varepsilon_0 + w$ mit $w \ll \varepsilon_0$ ein, so erhält man

$$\varrho(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{4\sqrt{2}\pi\lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} m^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{w}{kT}} w^{1/2}\, dw. \tag{17}$$

[1]) Siehe A. Einstein, l. c. S. 186 oder Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik Bd. II, S. 634, Gleichung (232), Leipzig 1929.

Wenn man nun $\sigma = \lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ aus (14) entnimmt, wobei man nur das lineare Glied berücksichtigt, also

$$\lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = \sigma = \frac{h^3 n}{(2\pi m k T)^{3/2}} \tag{18}$$

und in (17) einsetzt, erhält man das *Maxwell sche Gesetz*.

Der andere Grenzfall ist der, daß die Ruhmasse ε_0/c^2 sehr klein ist, also $\alpha = \varepsilon_0/kT \ll 1$. Es soll zunächst ε_0 überhaupt gleich Null sein. Wegen

$$i^{n+1} H_n^{(1)}(iy) \approx \frac{(n-1)!}{\pi}\left(\frac{2}{y}\right)^n \quad \text{für } y \ll 1$$

folgt[1])

$$\frac{H_3^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu} \approx \frac{4}{\pi}\frac{1}{\alpha^3\nu^3} \quad \text{für } \alpha \ll 1, \tag{19}$$

also ergibt sich aus (9)

$$\boxed{n = \frac{8\pi k^3 T^3}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^3}} \tag{20}$$

als Zusammenhang zwischen Teilchendichte n und Entartungsparameter λ bei einem relativistischen Gas von verschwindender Ruhmasse.

Die nächste Näherung für kleine Ruhmasse berechnen wir lieber statt nach Formel (9) gemäß der unentwickelten (2), in der wir wegen $\varepsilon_0/\varepsilon \ll 1$ $\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$ durch $\varepsilon - \frac{\varepsilon_0^2}{2\varepsilon}$ ersetzen:

$$n = \frac{4\pi}{h^3 c^3}\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 \,\mathrm{d}\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1} - \frac{2\pi\varepsilon_0^2}{h^3 c^3}\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}+\mu} - 1} \quad (\lambda = e^{-\mu}). \tag{21}$$

Für das erste Integral ergibt sich

$$J_1 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon\nu}{kT}} \,\mathrm{d}\varepsilon \quad \text{mit} \quad \frac{\varepsilon\nu}{kT} = \alpha, \quad J_1 = k^3 T^3 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^3} \int_{\varepsilon_0 \nu/kT}^{\infty} \alpha^2 e^{-\alpha} \,\mathrm{d}\varepsilon.$$

Da aber

$$\int_{\varepsilon_0 \nu/kT}^{\infty} \alpha^2 e^{-\alpha} \,\mathrm{d}\alpha = 2 + \text{Glieder 3. Ordnung in } \varepsilon_0$$

ist, folgt somit

$$J_1 = 2k^3 T^3 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^3}.$$

---

[1]) Jahnke-Emde, l. c. S. 202.

Für das zweite Integral erhalten wir mit $\alpha = \frac{\varepsilon}{kT} + \mu$

$$J_2 = kT \int_{\frac{\varepsilon_0}{kT} + u}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\alpha}{e^{\alpha} - 1} = kT \lg\left(1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right).$$

Es ist also

$$n = \frac{8\pi k^3 T^3}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^3} - \frac{2\pi \varepsilon_0^2 kT}{h^3 c^3} \lg\left(1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right). \tag{22}$$

Und für die maximale Dichte n_m erhalten wir

$$n_m = \frac{8\pi k^3 T^3}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^3} - \frac{2\pi \varepsilon_0^2 kT}{h^3 c^3} \lg\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right) \tag{23}$$

bzw. für verschwindende Ruhmasse

$$n_m = \frac{8\pi k^3 T^3}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^3}. \tag{24}$$

Da in (23) der zweite Term sicher negativ ist, äußert sich eine endliche, von Null verschiedene Ruhmasse dahin, daß die maximale Dichte verkleinert wird. Die Formeln gelten für Licht von einer einzigen Polarisationsrichtung, für natürliches Licht kommt also noch der Faktor 2 hinzu.

Mit Einstein wollen wir annehmen, daß bei Überschreiten der Dichte n_m der Überschuß des Gases kondensiert. Man hätte demnach ein zweiphasiges System im thermodynamischen Gleichgewicht. Denn wie wir später sehen werden, ist die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen gasförmiger und kondensierter Phase, nämlich die Gleichheit der Gibbsschen oder Planckschen Funktion erfüllt.

Die Energiedichte, die durch die „ε-Teilchen" in der Volumeneinheit gebildet wird, ist durch

$$u(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \varepsilon\,\varrho(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \frac{\varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1} \tag{25}$$

gegeben. Die gesamte Energiedichte hat somit den Wert

$$u = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1} = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon\nu}{kT}} \varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= \frac{4\pi}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu K(\nu), \tag{26}$$

wobei wir die Abkürzung $K(\nu)$

$$K(\nu) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon \nu}{kT}} \varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, \mathrm{d}\varepsilon \tag{27}$$

verwenden. Wie der Vergleich mit (5) zeigt, gilt

$$K(\nu) = \frac{kT^2}{\nu} \frac{\partial J(\nu)}{\partial T}$$

also wegen (8)

$$K(\nu) = -\frac{\pi \varepsilon_0^4}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{H_2^{(1)}(ix)}{ix}\right]_{x=\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT}}$$

und für u erhalten wir endgültig

$$\boxed{u = -\frac{2\pi^2 \varepsilon_0^4}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{H_2^{(1)}(ix)}{ix}\right]_{x=\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT}}.} \tag{28}$$

Wir behandeln wieder den, den Übergang zur klassischen Mechanik darstellenden Grenzfall $\alpha = \varepsilon_0/kT \gg 1$. Mit dem asymptotischen Wert (11) für $H_2^{(1)}$ ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{H_2^{(1)}(ix)}{ix}\right] = -\sqrt{\frac{2}{\pi}}\, e^{-x}\left[S_2(2x)\, x^{-3/2} + \tfrac{3}{2} S_2(2x) \cdot x^{-5/2} - S_2'(2x)\, x^{-3/2}\right].$$

Also wird

$$u = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3}\, \varepsilon_0 \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^\nu \nu^{-3/2}\left[S_2(2x) + \tfrac{3}{2} x^{-1} S_2(2x) - S_2'(2x)\right]. \tag{29}$$

Da die Ruhenergie u_0 durch $u_0 = n\varepsilon_0$ gegeben ist, folgt aus (29) und (13)

$$u = u_0 + \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{3}{2} kT \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^\nu \nu^{-3/2} S_2\left(\frac{2\varepsilon_0 \nu}{kT}\right)\left[1 - \frac{2}{3}\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT} \frac{S_2'\left(2\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT}\right)}{S_2\left(2\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT}\right)}\right]. \tag{30}$$

Bezeichnen wir zur Abkürzung den Ausdruck $S_2(2x)$ mal der eckigen Klammer innerhalb des Summenzeichens mit $R(x)$, so ergibt sich hierfür nach (12)

$$R(x) = 1 + \frac{5}{4}\frac{1}{x} - \frac{5}{4}\frac{1}{x^2} + \cdots \tag{31}$$

Mit dieser Abkürzung (31) erhalten wir endgültig

$$\boxed{u - u_0 = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{3}{2} kT \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^\nu \nu^{-5/2} R\left(\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT}\right).} \tag{32}$$

Im Falle des nichtentarteten Gases haben wir uns auf die erste Potenz in σ zu beschränken und erhalten so

$$u - u_0 = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \sigma \frac{3}{2} k T R\left(\frac{\varepsilon_0}{k T}\right),$$

was nach (18) und (31) zu

$$u = u_0 + \frac{3}{2} k T \cdot n + \frac{15}{8} \frac{k^2 T^2}{m_0 c^2} - \frac{15}{8} \frac{k^3 T^3}{m_0^2 c^3} \tag{33}$$

führt. Dies ist die durch relativistische Einflüsse am Gleichverteilungssatz $n = {}^3/_2 k T \cdot n$ bedingte Korrektur, die zuerst von Jüttner[1]) angegeben worden ist. Läßt man dagegen Relativitätskorrekturen beiseite, so haben wir in (32) $R(x)$ gemäß (31) durch 1 zu ersetzen und wir erhalten den Ausdruck

$$u - u_0 = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{3}{2} k T \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^\nu \nu^{-5/2} \tag{34}$$

der Einsteinschen Gastheorie[2]).

Für den anderen Grenzfall der verschwindenden Ruhmasse erhalten wir wegen

$$\lim_{\varepsilon_0 \to 0} \varepsilon_0^4 \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{H_2^{(1)}(ix)}{ix}\right]_{x=\frac{\varepsilon_0 \nu}{k T}} = -\frac{12}{\pi} k^4 T^4, \tag{35}$$

$$\boxed{u = \frac{24\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^4}.} \tag{36}$$

Ist das Gas im besonderen vollständig entartet ($\lambda = 1$), so folgt mit $\frac{\pi^4}{90} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^4}$

$$\boxed{u = \frac{4\pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} \cdot T^4,} \tag{37}$$

also (bis auf den durch die beiden Polarisationsrichtungen bedingten Faktor 2) *das Stefan-Boltzmannsche Gesetz.*

Um die Abweichungen zu berechnen, die sich von diesem Gesetz durch endliche Werte für die Ruhmasse der Lichtquanten ergeben, ersetzen wir analog wie früher in (25) $\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$ durch $\varepsilon - \frac{\varepsilon_0^2}{2\varepsilon}$ und erhalten

$$u = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^3 \, d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1} - \frac{2\pi \varepsilon_0^2}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon \, d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1}. \tag{38}$$

[1]) F. Jüttner, l. c.; vgl. auch R. C. Tolman, Statistical mechanics with applications to physics and chemistry. New York 1927, S. 80. — [2]) Siehe A. Einstein, l. c., Gleichung (196), S. 266 oder Cl. Schaefer, l. c., S. 635, Gleichung (234).

Für das erste Integral ergibt sich

$$J_1 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon\nu}{kT}} \, \mathrm{d}\varepsilon,$$

also mit $\varepsilon\nu/kT = \alpha$

$$J_1 = k^4 T^4 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^4} \int_{\varepsilon_0 \nu/kT}^{\infty} \alpha^2 e^{-\alpha} \, \mathrm{d}\alpha.$$

Da aber bis auf Glieder dritter Ordnung in ε_0

$$\int_{\varepsilon_0 \nu/kT}^{\infty} \alpha^2 e^{-\alpha} \, \mathrm{d}\alpha = e^{-\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT}} \left[\left(\frac{\varepsilon\nu}{kT}\right)^2 + 3\left(\frac{\varepsilon\nu}{kT}\right)^2 + 6\left(\frac{\varepsilon\nu}{kT}\right) + 6 \right]$$
$$= 6 + \text{Glieder 3. Ordnung},$$

gilt, erhält man somit für das erste Integral

$$J_1 = 6 k^4 T^4 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^4}.$$

Für das zweite Integral in (38) erhält man

$$J_2 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon \, e^{-\frac{\varepsilon\nu}{kT}} \, \mathrm{d}\varepsilon = k^2 T^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^2} + [2],$$

wobei [2] die Glieder zweiter Ordnung in ε_0 bedeuten soll.

Als Formel für die innere Energie eines idealen Gases von sehr kleiner Ruhmasse erhalten wir somit

$$u = \frac{24\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^4} - \frac{2\pi k^2 T^2 \varepsilon_0^2}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^2}. \tag{39}$$

Bei vollständiger Entartung $\lambda = 1$ erhält man hieraus wegen

$$\frac{\pi^4}{90} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^4} \quad \text{und} \quad \frac{\pi^2}{6} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2}$$

die Formel

$$u = \frac{4}{15} \frac{\pi^5 k^4}{h^3 c^3} T^4 - \frac{1}{3} \frac{\pi^4 k^2 \varepsilon_0^2}{h^3 c^3} T^2. \tag{40}$$

Mit dem Faktor 2 multipliziert, würde (40) das Stefan-Boltzmannsche Gesetz für „schweres Licht" ergeben. Die analoge, durch die endliche Ruhmasse bedingte Korrektur am Planckschen Gesetz ergibt

$$u = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \frac{\varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \, \mathrm{d}\varepsilon \tag{41}$$

oder entwickelt und $\varepsilon = h\nu$ bzw. $\varepsilon_0 = h\nu_0$ gesetzt

$$u = \frac{4\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 \,\mathrm{d}\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} - \frac{2\pi h \nu_0^3}{c^3} \frac{\nu \,\mathrm{d}\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{42}$$

Den Druck des entarteten relativistischen Korpuskelgases berechnen wir nach dem Virial-Theorem, das wir natürlich entsprechend den relativistischen Bewegungsgleichungen aufschreiben. Aus $\mathfrak{K} = \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{p}}{\mathrm{d}t}$ mit $\mathfrak{p} = m\mathfrak{v}$ erhalten wir zunächst durch partielle Integration in der bekannten Weise

$$\frac{1}{T}\int_t^{t+T} \mathfrak{K}\mathfrak{r}\,\mathrm{d}t = \overline{\mathfrak{K}\mathfrak{r}} = \frac{1}{T}\{(\mathfrak{r}\mathfrak{p})_{t+T} - (\mathfrak{r}\mathfrak{p})_t\} - \frac{1}{T}\int_t^{t+T} \mathfrak{p}\,\mathrm{d}\mathfrak{r}.$$

Oder für $\lim T \to \infty$, da $(\mathfrak{r}\mathfrak{p})_{t+T}$ wie auch $(\mathfrak{p}\mathfrak{r})_t$ endlich bleiben

$$\overline{\mathfrak{K}\mathfrak{r}} = -\overline{m\mathfrak{v}^2}.$$

Summieren wir über alle Teilchen, wobei wir noch

$$\sum_{i=1}^{N} \overline{\mathfrak{K}_i \mathfrak{r}_i} = -p\int \mathrm{d}f\,\mathfrak{r} = -p\int \mathrm{div}\,\mathfrak{r}\,\mathrm{d}\tau$$

berücksichtigen, so ergibt sich wegen $\mathrm{div}\,\mathfrak{r} = 3$

$$3pV = \sum_{i=1}^{N} \overline{m_i v_i^2},$$

wegen $m_i c^2 = \varepsilon_i$, also $\frac{v^2}{c^2} = \frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon^2}$ können wir hierfür schreiben

$$pV = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{N} \frac{\varepsilon_i^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon_i}. \tag{43}$$

Ist also $n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit mit Energien zwischen ε und $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$, also $Vn(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ die Gesamtzahl der Teilchen im Volumen V mit der Energie ε, so folgt aus (43) für den Druck

$$\boxed{p = \frac{1}{3}\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon} n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon.} \tag{44}$$

Setzen wir hier die der Bose-Statistik entsprechende Verteilungsfunktion (1) ein, so ergibt sich

$$p = \frac{4\pi}{3h^3c^3}\int_{\varepsilon_0}^{\infty} (\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)^{3/2} \frac{\mathrm{d}\,\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + u} - 1}. \tag{45}$$

Partielle Integration ergibt wegen $(\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)^{3/2} kT \lg\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - \mu}\right)\Big|_{\varepsilon_0}^{\infty} = 0$

$$p = -\frac{4\pi kT}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \lg\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} + \mu}\right) \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, \mathrm{d}\varepsilon. \tag{46}$$

Wir sehen also, daß der Zusammenhang zwischen Energie und Druck kein so einfacher ist, wie er etwa der klassischen Virial-Gleichung entspricht. Wegen

$$\lg\left(1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon\nu}{kT}} \frac{\lambda^\nu}{\nu}$$

erhalten wir nun für den Druck die Entwicklung

$$p = \frac{4\pi kT}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon\nu}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, \mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi kT}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{J(\nu)}{\nu} \lambda^\nu,$$

was mit Rücksicht auf (8)

$$\boxed{p = \frac{2\pi^2 \varepsilon_0^3 kT}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^\nu \frac{H_2^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu^2}} \qquad \left(\alpha = \frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \tag{47}$$

ergibt. Durch Elimination von λ aus (47) und (9) folgt die Zustandsgleichung des entarteten Gases.

Bei Beschränkung auf das erste Glied in (47) ergibt sich hieraus für das nichtentartete relativistische Gas

$$p = \frac{2\pi^2 \varepsilon_0^3 kT}{h^3 c^3} \lambda \frac{H_2^{(1)}(i\alpha)}{i\alpha},$$

was auf Grund von (9a) $p = nkT$ oder wegen $nk = \frac{N}{V}\frac{R}{L} = \frac{\nu R}{V}$ ($\nu = N/L$ Anzahl der Mole im Volumen V)

$$pV = \nu RT \tag{48}$$

ergibt. Die relativistischen Korrekturen am Druck der Einsteinschen Gastheorie folgen aus (47) wieder für die Annahme $\alpha = \frac{\varepsilon_0}{kT} \gg 1$. Setzen wir gemäß (11) die asymptotische Funktion von $H_2^{(1)}(i\alpha)$ für große Argumente ein, so erhalten wir mit $\lambda e^{-\alpha} = \sigma$

$$p = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} kT \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^\nu \nu^{-5/2} S_2(2\alpha\nu). \tag{49}$$

Wir sehen also, daß sich die relativistische Massenvariabilität in einer Vergrößerung des Gasdruckes äußert. Vernachlässigt man diese, setzt also $S_2(2\alpha\nu) = 1$, so folgt aus (49) mit Rücksicht auf (34)

$$p = \tfrac{2}{3}(u - u_0), \tag{50}$$

eine bekannte Formel für den Gasdruck in der Einsteinschen Gastheorie.

Für den Druck im Falle von verschwindender Ruhmasse erhalten wir wegen

$$\lim_{\varepsilon_0 \to 0} \frac{\varepsilon_0^3 H_2^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu^2} = \frac{4}{\pi} k^3 T^3 \frac{1}{\nu^4}, \tag{51}$$

$$p = \frac{8\pi^2 k^4 T^4}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^4}, \tag{52}$$

oder nach (36)

$$p = \frac{u}{3}. \tag{53}$$

Es ist dies die bekannte Formel für den Lichtdruck als Funktion der Energiedichte. Im Gegensatz zur Gültigkeit von (47) ist diese Formel von der speziellen Statistik unabhängig und folgt z. B. direkt allein auf Grund des Virialtheorems. Dasselbe ist für (50) der Fall.

Um den Einfluß einer endlichen Ruhmasse der Lichtquanten auf den Lichtdruck festzustellen, entwickeln wir (46)

$$p = -\frac{4\pi k T}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \lg\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - \mu}\right) \varepsilon^2 \, d\varepsilon + \frac{2\varepsilon_0^2 \pi k T}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \lg\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - \mu}\right) d\varepsilon.$$

Die Ausrechnung ergibt

$$p = \frac{8\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^4} - \frac{2\pi \varepsilon_0^2 k^2 T^2}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^2} + \frac{8\pi \varepsilon_0^2 k^2 T^2}{h^3 c^3} \lg\left(1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right) \lg \lambda. \tag{54}$$

Bei vollständiger Entartung $\lambda = 1$ erhalten wir also wegen $\frac{\pi^4}{90} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^4}$ und $\frac{\pi^2}{6} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2}$

$$p = \frac{4\pi^5 k^4 T^4}{45 h^3 c^3} - \frac{\varepsilon_0^2 \pi^4 k^2 T^2}{3 h^3 c^3}.$$

Somit als Abweichung des Lichtdruckes infolge der endlichen Ruhmasse von (53)

$$p = \frac{u}{3} - \varepsilon_0^2 \frac{\pi^4 k^2 T^2}{3 h^3 c^3}. \tag{55}$$

Wir haben nur noch zu beweisen, daß zugleich mit der Gibbsschen Funktion der kondensierten Phase beim vollständig entarteten Gas auch die Gibbssche Funktion $G = U - ST + pV$ der gasförmigen Phase verschwindet. Um G zu berechnen, gehen wir aus von der Gleichung

$$S = k \lg W, \tag{56}$$

wobei W durch

$$W = \Pi \frac{(g_s + n_s - 1)!}{(g_s - 1)!\, n_s!} \tag{57}$$

definiert ist. n_s ist dabei bekanntlich die Besetzungszahl der s-ten Zelle, g_s ist die Anzahl der Phasenraumzellen, die in den Energiebereich zwischen ε_s und $\varepsilon_s + \mathrm{d}\varepsilon_s$ fallen. Es ist somit

$$g_s = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon_s \sqrt{\varepsilon_s - \varepsilon_0^2}\, \mathrm{d}\varepsilon_s. \tag{58}$$

Auf Grund der Stirlingschen Formel kann man (56) in bekannter Weise noch in der Gestalt

$$S = k \sum_s \left\{ g_s \lg \frac{g_s + n_s}{g_s} + n_s \lg \frac{g_s + n_s}{n_s} \right\} \tag{59}$$

schreiben. Die Bose-Verteilung ist nun definitionsgemäß diejenige, welche die Entropie (59) bei konstanter Energie U und Teilchenzahl N zu einem Maximum macht. Es ergibt sich so Formel (1)

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \mu} - 1}. \tag{60}$$

Der Parameter μ ist dabei der „Lagrangesche Faktor", der durch die Nebenbedingung der Konstanz der Teilchenzahl hineinkommt, setzt man ihn also gleich Null, wählt also $e^{-\mu} = \lambda = 1$, so heißt dies, daß man das Maximum von S bildet, ohne die Teilchenzahl konstant zu halten. Die vollständige Entartung kann also auch bloß als anderer Ausdruck dafür angesehen werden, daß man von der Bedingung der Erhaltung der Teilchenzahl absieht. Setzen wir (60) in (59) ein, so erhalten wir für die Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht den Ausdruck

$$\frac{S}{k} = \frac{1}{kT} \sum n_s \varepsilon_s - \sum g_s \lg \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - \mu}\right) + \mu \sum n_s.$$

Oder mit (58)

$$S = \frac{U}{T} - \frac{4\pi V k}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \lg \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - \mu}\right) \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}\, \mathrm{d}\varepsilon + \mu k N.$$

Wegen (46) ist also $F = -pV + \mu kNT$ und mit $\mu = \lg \lambda$ ergibt sich somit endgültig für die Gibbssche Funktion in ihrer Abhängigkeit vom Entartungsparameter λ

$$\boxed{G = -\nu RT \lg \lambda,} \tag{61}$$

wobei $\nu = N/L$ die Anzahl der Mole bedeutet. Für das nichtentartete relativistische Bose-Gas würden wir mit (9a) erhalten

$$G = \nu RT \lg \frac{2\pi^3 \varepsilon_0^3 V}{N h^3 c^3} \frac{H_2^{(1)}(i\alpha)}{i\alpha} \qquad \left(\alpha = \frac{\varepsilon_0}{kT}\right). \tag{62}$$

In diesem Falle stimmt natürlich wegen der abweichenden Entropiedefinition die erhaltene Formel nicht mehr mit der entsprechenden für ein relativistisches Maxwellsches Gas überein.

Aus Gleichung (61) erkennen wir nun, daß die Gibbsche Funktion verschwindet, wenn das Gas vollständig entartet ist. Ein ideales Gas von relativistischen Korpuskeln verschwindender Ruhmasse wird also beim Überschreiten einer gewissen maximalen Dichte teilweise kondensieren und mit seinem Kondensat in thermodynamischem Phasengleichgewicht stehen. Die Gesetze des Dampfdruckes, also seine Abhängigkeit von der Temperatur und den universellen Konstanten, desgleichen seine innere Energie genügt nach (53) und (37) den gleichen Gesetzen wie der Strahlungshohlraum.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

Zur allgemein-relativistischen Quantenmechanik.

II. Kosmologische Quantenerscheinungen [1]).

Von **Herbert Jehle** aus Stuttgart, z. Zt. in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1935.)

Es wird der Versuch gemacht, wellenmechanische Methoden auf Gravitationserscheinungen anzuwenden, wodurch sich die merkwürdige Struktur der Spiralnebel und kugelförmigen Sternhaufen in einfacher Weise verstehen läßt.

1. In dieser Arbeit wollen wir uns ausschließlich mit Gravitationserscheinungen beschäftigen, bauen also auf Einsteins ursprünglicher allgemeiner Relativitätstheorie auf, ohne uns um die Elektrodynamik zu kümmern. Die Grenzen unserer Betrachtungsweise liegen also da, wo es sich um Phänomene handelt, wo Gasgesetze, Gesetze von flüssigen und festen Körpern, Elektrodynamik, also auch Strahlung, eine wesentliche Rolle spielen. Wir wollen also nichts über das Innere von Sternen aussagen, noch über die Frage, warum sich die Materie in Sternen von den bekannten Größenordnungen konzentriert. Unsere Aussagen beziehen sich vielmehr nur auf solche Ansammlungen von Massenpunkten, welche durch die Gravitationsgesetze beherrscht werden.

Die Wellenmechanik lehrte, wie man von der Bewegungsgleichung eines Teilchens über die Hamilton-Jacobische Theorie zu einer der Bewegungsgleichung im Grenzfall $\hbar \to 0$ äquivalenten Wellengleichung gelangt und wie dieselbe zu interpretieren ist. Wir versuchen, durch ein wenigstens mathematisch sehr ähnliches Verfahren von der Bewegungsgleichung der allgemeinen Relativitätstheorie, der Gleichung der geodätischen Linie aus, zu einer allgemeinrelativistischen Wellenmechanik zu kommen. In diesem ersten Abschnitt betrachten wir die Metrik, d. h. den Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$ als vorgegeben und beschreiben die Bewegung eines Massenpunktes in diesem $g_{\mu\nu}$-Feld. Der Bewegungsgleichung dieses Massenpunktes

$$\frac{\mathrm{d}^2 x^k}{\mathrm{d}s^2} = \Gamma^k_{\mu\nu} \frac{\mathrm{d}x^\mu}{\mathrm{d}s} \frac{\mathrm{d}x^\nu}{\mathrm{d}s} \tag{1,1}$$

ist nach der Hamilton-Jacobischen Theorie [2]) äquivalent eine partielle Differentialgleichung

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial W}{\partial x^\mu} \frac{\partial W}{\partial x^\nu} - 1 = 0, \tag{1,21}$$

[1]) Vgl. I, ZS. f. Phys. **87**, 370, 1934. wovon ich § 5 und § 6, sowie die in § 1 geschilderte Anwendung auf Elementarteilchen zurückziehen möchte. — [2]) Vgl. I, §§ 2 und 3.

wobei der Wirkungsfunktion W das Geschwindigkeitsfeld

$$\frac{\mathrm{d}x^k}{\mathrm{d}s} = g^{k\mu}\frac{\partial W}{\partial x^\mu} \tag{1,22}$$

korrespondiert. Von hier aus kann man zu einer Wellengleichung gelangen, indem man die Impulse $\frac{\partial W}{\partial x^\mu}$ durch Operatoren $\frac{\sigma}{i}\frac{\partial}{\partial x^\mu}$ ersetzt und den so entstehenden Operator auf ψ wirken läßt. Dabei ist σ eine Konstante von der Dimension einer Länge. Die zunächst noch unbestimmte Reihenfolge der Operatoren wird eindeutig, wenn man verlangt, daß die so entstehende Wellengleichung allgemein kovariant sein soll:

$$\left(\sigma^2\frac{1}{\sqrt{-g}}\frac{\partial}{\partial x^k}\sqrt{-g}\,g^{k\lambda}\frac{\partial}{\partial x^\lambda}+1\right)\psi = 0. \tag{1,31}$$

Der Differentialoperator ist der allgemein-invariante Laplacesche Operator. Man erhält (1, 3 1) ebenso aus dem Variationsproblem[1])

$$\delta\int\int\int\int\sqrt{-g}\left(\sigma^2 g^{k\lambda}\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x^k}\frac{\partial\psi}{\partial x^\lambda}-\bar{\psi}\psi\right)\mathrm{d}x^1\,\mathrm{d}x^2\,\mathrm{d}x^3\,\mathrm{d}x^4 = 0.$$

Die Richtigkeit dieses Übergangs zur Wellengleichung ergibt sich aus den an Gleichung (1, 6) angeknüpften Betrachtungen.

Die im Skalar ψ lineare Wellengleichung (1, 3 1) erlaubt das Superpositionsprinzip für ψ, sofern $g^{k\lambda}$ von ψ unabhängig vorgegeben ist.

(1, 3 1) gestattet die Deutung von $\bar{\psi}\psi$ als invariante Wahrscheinlichkeitsdichte im vierdimensionalen Raum, denn wegen der Selbstadjungiertheit des Differentialoperators (1, 3 1) folgt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\mathfrak{f}^\lambda}{\partial x^\lambda} = 0, \tag{1,41}$$

$$\mathfrak{f}^\lambda = \sqrt{-g}\,g^{\lambda k}\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x^k}-\psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x^k}\right). \tag{1,42}$$

Es korrespondiere (zunächst definitionsgemäß) der ψ-Funktion ein Geschwindigkeitsfeld mit den Erwartungswerten

$$\left\langle\frac{\mathrm{d}x^\lambda}{\mathrm{d}s}\right\rangle = \frac{\sigma}{i}g^{\lambda k}\frac{\partial}{\partial x^k}\left(\frac{\ln\psi-\ln\bar{\psi}}{2}\right), \tag{1,43}$$

[1]) Siehe I, Gleichung (5, 4). Die Gleichung (1, 3 1) mit elektrodynamischen Gliedern findet sich bei Th. de Donder als allgemeine relative Verfeinerung der Wellengleichung des Elektrons, wobei aber $\sigma = \frac{\hbar}{Mc}$. Bull. Ac. Roy. Belg. (5) **12**, **13**, **14**; C. R. **182**, **183**, **184**; Applications de la gravifique einsteinienne Paris, Gauth. Villars 1930. Dort wird aber die Möglichkeit der Gravitationsquantelung nicht erörtert.

damit wird (1, 4 2) zu

$$\int^{\lambda} = \frac{2i}{\sigma} \sqrt{-g}\, \bar{\psi}\, \psi \left\langle \frac{\mathrm{d}\, x^{\lambda}}{\mathrm{d}\, s} \right\rangle. \tag{1,44}$$

Da die Wellengleichung von zweiter Ordnung ist, tritt hier die bekannte Schwierigkeit auf, daß $\int^4$ sowohl positiv als auch negativ sein kann. Verlangt man aber, daß $\langle \mathrm{d}\, x^4/\mathrm{d}\, s \rangle$ immer positiv sein soll, d. h. der Zeitablauf sich nicht umkehren darf, so bleibt $\int^4$ positiv.

Die Normierungsbedingung für ψ lautet, nachdem das ganze System (die das $g_{\mu\nu}$-Feld krümmenden Massen und die ψ-Funktion des Massenpunktes) in einem Raum eingebettet ist, der im räumlich unendlichen Galileische Metrik besitzt,

$$\left.\begin{aligned} i &= \iiint \int^4 \mathrm{d}\, x^1\, \mathrm{d}\, x^2\, \mathrm{d}\, x^3 = \frac{2i}{\sigma} \iiint \bar{\psi}\, \psi \left\langle \frac{\mathrm{d}\, x^4}{\mathrm{d}\, s} \right\rangle \sqrt{-g}\, \mathrm{d}\, x^1\, \mathrm{d}\, x^2\, \mathrm{d}\, x^3 \\ &= i\, 2\omega \iiint \bar{\psi}\, \psi\, g^{44} \sqrt{-g}\, \mathrm{d}\, x^1\, \mathrm{d}\, x^2\, \mathrm{d}\, x^3, \end{aligned}\right\} \tag{1,45}$$

wobei der letzte Ausdruck gilt, falls mit reellem ω

$$\psi = f(x^1, x^2, x^3)\, e^{i\omega t}, \tag{1,46}$$

$$g^{41} = g^{42} = g^{43} = 0. \tag{1,47}$$

(1, 4 5) läßt auch eine Interpretation als Energieerhaltungssatz zu (siehe Abschnitt 2).

Eine Orthogonalitätsrelation erhalten wir, wenn wir annehmen, daß die Konstante σ höchstens (d. h. sie könnte an und für sich auch universell sein) von dem betrachteten Massenpunkt, d. h. dessen Gravitationsradius M abhängt,

$$\sigma = f(M), \tag{1,51}$$

ür alle dem Massenpunkt zugeordneten ψ-Lösungen aber denselben Wert fat. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir für zwei solche (1, 3 1) erhüllende Lösungen ψ_m und ψ_n

$$\frac{\partial \int^{\lambda}_{m\,n}}{\partial x^{\lambda}} = 0, \tag{1,52}$$

$$\int^{\lambda}_{m\,n} = \sqrt{-g}\, g^{\lambda k} \left(\bar{\psi}_n \frac{\partial \psi_m}{\partial x^k} - \psi_m \frac{\partial \bar{\psi}_n}{\partial x^k} \right). \tag{1,53}$$

Wir erhalten aus (1, 5 2) nach Integration über einen außen Galileischen Raum

$$0 = \iiint \frac{\partial \int^{4}_{m\,n}}{\partial x^4}\, \mathrm{d}\, x^1\, \mathrm{d}\, x^2\, \mathrm{d}\, x^3.$$

Im Fall (1, 4 6) wird

$$\frac{\partial \int_{m\,n}^{\lambda}}{\partial x^4} = i(\omega_m - \omega_n) \int_{m\,n}^{\lambda}.$$

Es muß also entweder

$$\omega_m = \omega_n \tag{1, 5 4}$$

oder

$$0 = \iiint \int_{m\,n}^{4} \mathrm{d}x^1\,\mathrm{d}x^2\,\mathrm{d}x^3 = i(\omega_m + \omega_n) \iiint \bar{\psi}_n \psi_m g^{4\,4} \sqrt{-g}\,\mathrm{d}x^1\,\mathrm{d}x^2\,\mathrm{d}x^3 \tag{1, 5 5}$$

sein, wobei beim letzten Ausdruck wieder (1, 4 7) zugrunde gelegt wurde. Im Entartungsfall orthogonalisieren wir die zugehörigen ψ_m untereinander. Die Orthogonalitätsrelation (1, 5 5) hätte sich nicht in dieser (1, 4 5) korrespondierenden Weise ergeben, wenn wir nicht die eingangs erwähnte Annahme über die Konstante σ gemacht hätten.

Sind die Lösungen ψ_m von (1, 3 1) im Sinne von (1, 4 5) quadratisch integrierbar, so bilden sie ein vollständiges Orthogonalsystem. Die Gleichungen (1, 4 5), (1, 5 5) scheinen mir darauf hinzuweisen, wie man durch stationären Ansatz (1, 4 6) einerseits, Aufspaltung des vierdimensionalen Gebietes mit vorgegebener statischer Metrik in Raum und Zeit andererseits vom Begriff der Vorgangsfunktion $\psi(x^1, x^2, x^3, x^4)$ zum nichtrelativistischen Begriff der Zustandsfunktion $\psi(x^1, x^2, x^3)$ gelangt.

Wir nehmen die Wellengleichung (1, 3 1) mit

$$\psi = |\psi|\, e^{\frac{i}{\sigma} W} \tag{1, 6}$$

und mit obiger Interpretation von ψ als wellenmechanisches Äquivalent der Gleichung der geodätischen Linie (1, 1) an. Ein Wellenpaket bewegt sich nämlich im Grenzfall σ klein gegen Bahndimensionen wie ein Massenpunkt in der allgemeinen Relativitätstheorie. Für kleine σ geht nämlich die Wellengleichung (1, 3 1) mit (1, 6) in die Hamilton-Gleichung (1, 2 1) [und in (1, 4 1)] über, während (1, 4 3) mit (1, 6) in (1, 2 2) übergeht. (1, 2 1) und (1, 2 2) sind aber äquivalent (1, 1). In Fällen, wo σ nicht als klein angenommen werden kann, ergeben sich Abweichungen vom Bewegungsgesetz der geodätischen Linie.

In kleinen Gebieten können wir die Metrik auf speziell relativistische transformieren. Betrachten wir ein Wellenpaket, das sich aus ebenen Wellen der Form

$$\psi = e^{i\omega\left(t - \frac{x}{v}\right)}$$

zusammensetzt. Die x-Achse sei in Richtung der Wellennormale gelegt. Die Wellengleichung (1, 3 1) ergibt für die Phasengeschwindigkeit

$$v = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{\omega^2 \sigma^2}}}.$$

Da σ eine Konstante ist, folgt für die Gruppengeschwindigkeit V:

$$\frac{1}{V} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega}\left(\frac{\omega}{v}\right) = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{\omega^2 \sigma^2}}} = v.$$

Die vierte Komponente der zu V gehörigen Vierergeschwindigkeit ist

$$u_4 = \omega\sigma$$

und wird für kleine Geschwindigkeiten V etwa gleich 1. Der Erwartungswert der nach (1, 4 3) berechneten Strömungsgeschwindigkeit ist

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \right\rangle = \frac{\left\langle \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}s} \right\rangle}{\left\langle \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}s} \right\rangle} = \frac{\frac{\sigma\omega}{v}}{\sigma\omega} = V,$$

d. h. er ist gleich der Gruppengeschwindigkeit des Wellenpakets (de Broglie); das erste Gleichheitszeichen darf, genau genommen, nur bei kleiner Streuung von $\langle \mathrm{d}x/\mathrm{d}s \rangle$ und $\langle \mathrm{d}t/\mathrm{d}s \rangle$ gesetzt werden. Frequenz und Wellenlänge sind nach obigem und (2, 1),

$$\omega = \frac{u_4}{\sigma} \sim \frac{1}{M} \qquad \lambda = \frac{v}{\omega} \approx \frac{\sigma}{V} \sim \frac{M}{V}.$$

Je kleinere Masse M also das durch das Wellenpaket repräsentierte System (Sternhaufen oder Massenpunkt) hat, desto genauer läßt sich gleichzeitig Ort und Geschwindigkeit des Wellenpakets festlegen.

2. Bisher sprachen wir von einer Wellenfunktion ψ, die einem einzelnen Massenpunkt korrespondiert. Dabei war das ganze $g_{\mu\nu}$-Feld bestimmt gedacht durch die vorgegebene Massenverteilung im vierdimensionalen Raum. Dabei entsprach $\bar{\psi}\psi$ der Wahrscheinlichkeit, den (ganzen) Massenpunkt an der einen oder an der anderen Stelle anzutreffen. Nun machen wir den Versuch, eine Gesamtheit von sehr vielen Massenpunkten, für deren gegenseitige Unterscheidung wir uns nicht interessieren, und die wir darum als gleichartig ansehen, durch eine einzige ψ-Funktion im nur dreidimensionalen Raum zu beschreiben. Gehorcht diese ψ-Funktion der Gleichung (1, 3 1), so setzt sich das Strömungsgeschwindigkeitsfeld (1, 4 3) (Erwartungswerte

der Geschwindigkeiten) im Grenzfall kleiner σ aus geodätischen Linien zusammen, und es ist offenbar $\sqrt{-g}\,\bar{\psi}\,\psi\left\langle\frac{\mathrm{d}\,x^4}{\mathrm{d}\,s}\right\rangle$ nach dem Erhaltungssatz (1, 4 1) als Erwartungswert der Energiedichte zu interpretieren (bis auf einen konstanten Faktor) (nicht etwa als Erwartungswert dafür, daß das ganze System sich an der betreffenden Stelle befindet). Dabei ist bemerkenswert, daß (1, 4 5) bei skalarem ψ einen Erhaltungssatz für ein Integral über die vierte Komponente eines Vektors darstellt, also besagt, daß die Gesamtenergie, nicht die Summe aller Ruhemassen erhalten bleibt. (Um dies einzusehen, stelle man sich z. B. ein aus vielen Wellenpaketen bestehendes ψ vor.) Das Integral (1, 4 5) ist eine Invariante gegenüber Lorentz-Transformationen des Außenraumes (bei welchen ja der Außenraum galileisch bleibt). Es stellt also die Ruhemasse des Gesamtsystems (bezogen auf den galileischen Außenraum) dar.

Nach dieser Interpretation von ψ liegt es nach (1, 4 5) nahe, σ als Gravitationsradius der Gesamtmasse M des durch ψ dargestellten Systems anzusetzen, was mit (1, 5 1) in Einklang steht:

$$\sigma = M, \tag{2, 1}$$

$$1\,\mathrm{g} = 1{,}87 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{cm}; \tag{2, 2}$$

bei (2, 1) kann eventuell noch ein Zahlenfaktor stehen.

3. Um zu einem Ansatz für die Feldgleichungen, welche die $g_{\mu\nu}$ bestimmen, zu kommen, betrachten wir eine spezielle ψ-Funktion. Es gibt nämlich, wenn wir zunächst die $g_{\mu\nu}$ als schon bekannt voraussetzen, Lösungen ψ von (1, 3 1), die aus mehreren Wellenpaketen bestehen, deren jedes einen Stern oder einen Sternhaufen darstellen möge. In diesem Fall wird, wie die klassische Theorie lehrt, das $g_{\mu\nu}$-Feld, welches die Bewegung des betrachteten Sterns nach (1, 1) bestimmt, gemäß den Einsteinschen Feldgleichungen

$$R^{\mu\nu} - \tfrac{1}{2}\,g^{\mu\nu}R = -\varrho\,\frac{\mathrm{d}\,x^\mu}{\mathrm{d}\,s}\,\frac{\mathrm{d}\,x^\nu}{\mathrm{d}\,s} \tag{3, 1}$$

aus den Massen, Lagen und Geschwindigkeiten der vorgegebenen übrigen Sterne berechnet. D. h. man hat aus den Intensitäten und Geschwindigkeiten der übrigen Wellenpakete die Krümmung des $g_{\mu\nu}$-Feldes zu berechnen und die entsprechenden $g_{\mu\nu}$ in die Feldgleichung (1, 3 1) wiederum einzusetzen, was an das Hartreesche Verfahren erinnert. Die lineare Superpositionsfähigkeit von ψ-Lösungen der Gleichung (1, 3 1) geht damit, daß $g_{\mu\nu}$ nach den Feldgleichungen (3, 2) wiederum von ψ abhängt, verloren, wie dies ja auch beim Mehrelektronenproblem der Fall ist.

Wir gehen nun einen Schritt weiter, indem wir eine andere ψ-Lösung betrachten, bei der die Wellenpakete so zerflossen sind, daß sie ineinander übergehen, so daß man nicht mehr von Wellenpaketen reden kann. Daraus ergibt sich die sinngemäße Verallgemeinerung der Feldgleichungen. Man setze

$$\bar{\psi}\psi = R \tag{3, 2 1}$$

und berechne $g_{\mu\nu}$ aus der wahrscheinlichen Massendichte $\bar{\psi}\psi$ des ganzen Raumes, ohne den eventuellen „Eigenfeldanteil" von $\bar{\psi}\psi$ wegzulassen (der dem zerflossenen Wellenpaket etwa entspräche), da dieser Eigenfeldanteil erstens nicht definierbar ist und zweitens bei der großen Anzahl der beteiligten Partikel keine Rolle spielt.

Vollständig, unter Berücksichtigung der Strömung der Massen, würde die Feldgleichung jetzt etwa lauten:

$$R^{\mu}_{\nu} - \tfrac{1}{2}\,\delta^{\mu}_{\nu} R = \frac{\sigma^2}{2}\left\{\bar{\psi}\left(\frac{1}{\sqrt{-g}}\,\frac{\partial}{\partial x^{\nu}}\sqrt{-g}\,g^{\mu k}\,\frac{\partial}{\partial x^{k}}\psi\right)\right.$$
$$\left. + \psi\left(\frac{1}{\sqrt{-g}}\,\frac{\partial}{\partial x^{\nu}}\sqrt{-g}\,g^{\mu k}\,\frac{\partial}{\partial x^{k}}\bar{\psi}\right)\right\} \tag{3, 2 2}$$

Praktisch reicht aber (3, 2 1) wohl immer aus.

Eine genauere Berechnung von ψ nach (3, 2 1) bzw. (3, 2 2) ist praktisch nur auf dem Wege sukzessiver Approximation möglich, was wohl gut konvergieren wird, wenn die $g_{\mu\nu}$ nur wenig von dem euklidischen Wert verschieden sind. In diesem Fall, wo die Beeinflussung der Metrik durch die ψ-Funktionen gemäß (3, 2 1) nur klein ist, dürfen wir die verschiedenen ψ-Lösungen von (1, 3 1) als näherungsweise linear superponierbar annehmen.

4. Wir wollen eine ψ-Lösung von (1, 3 1) berechnen, welche einem Spiralnebel oder einem kugelförmigen Sternhaufen entspricht. Wie ist das metrische $g_{\mu\nu}$-Feld anzunehmen? Für die erste Näherung setzen wir es galileisch an, also

$$\mathrm{d}s^2 = -\mathrm{d}r^2 - r^2\mathrm{d}\vartheta^2 - r^2\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\varphi^2 + \mathrm{d}t^2. \tag{4, 1}$$

Man könnte auch daran denken, die Schwarzschildsche Lösung für einen Massenpunkt als Metrik zugrunde zu legen. Dagegen ist aber zu bedenken, daß gerade in der uns interessierenden Zone r die Anziehungskraft von allen Seiten her wirkt und nicht eine Zentralkraft proportional $1/r^2$ ist. Außerdem sind die fernen Massen zu berücksichtigen, welche das metrische Feld im Außenraum ($r \to \infty$) wesentlich beeinflussen. Endlich sind die Abweichungen von (4, 1) für die betrachteten kosmischen Systeme infolge

ihrer eigenen inneren Gravitationswirkungen maximal nur von der Größenordnung 10^{-6}. Der Ansatz (4, 1) ist vollends berechtigt, wenn wir ein rotierendes Koordinatensystem zugrunde legen, das gerade so schnell rotiert, daß die Gravitationswirkung des Sternhaufens auf sich selbst in den Gebieten r, über welche die Masse des Sternhaufens praktisch verteilt ist, durch die Zentrifugalkraft kompensiert wird. Diese Bedingung ist natürlich nur cum grano salis erfüllbar. Da wir als Resultat unserer Rechnungen ψ Lösungen erhalten werden, welche Interferenzstreifen aufweisen, die im Koordinatensystem (4, 1) zeitlich konstant verbleiben, so rotiert also die Interferenzfigur im nichtrotierenden Koordinatensystem. Die so berechnete Rotation mit konstanter Winkelgeschwindigkeit (die nichts mit ω_1 zu tun hat) stimmt qualitativ und quantitativ mit den Beobachtungen am Andromeda-Nebel überein.

Man könnte einwenden, daß, da wir die Feldgleichungen der Gravitation in unserer Rechnung weiter gar nicht mehr benutzen, wir die ganze Theorie ohne allgemeine Relativitätstheorie hätten anschreiben können. Abgesehen von Fällen, wo die Beeinflussung der Metrik $g_{\mu\nu}$ durch die $\overline{\psi}\psi$ doch wesentlich wird, muß man bedenken, daß die Ableitung einer Wellengleichung (1, 31) und die daran anschließenden Betrachtungen ohne die Voraussetzung der allgemeinen Relativitätstheorie mehr oder weniger bloß Phantasie wäre. Indem wir nach einer näherungsweise stationären Lösung suchen, setzen wir ψ als Produkte an:

$$\psi = R(r)\,\Theta(\vartheta)\,e^{\pm i m \varphi}\,e^{i\omega t}, \tag{4, 2 1}$$

wobei wir

$$\omega = \omega_1 + i\,\omega_2, \tag{4, 2 2}$$

$$|\omega_2| \ll |\omega_1| \tag{4, 2 3}$$

annehmen wollen. In diesem quasistationären Ansatz für ψ ist der stationäre mit $\omega_2 = 0$ enthalten. Wir setzen ω komplex an, weil nur so das Verhalten von ψ im Unendlichen derart wird, daß ψ quadratisch integrierbar ist. (Streng genommen setzen die Überlegungen in Abschnitt 1 betreffend Orthogonalitätsrelation reelles ω voraus; bei uns ist $|\omega_2|/|\omega_1|$ etwa gleich 10^{-12}). Auch der quasistationäre Ansatz (4, 2 1) verträgt sich mit konstanter Energie, denn die aus ψ gebildete Erhaltungsgröße (1, 4 5) ist ja eine Konstante.

Die Wellengleichung liefert mit (4, 1) und (4, 2 1)

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}R + r^2\omega^2 - \frac{r^2}{\sigma^2} = -\frac{1}{\Theta}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}\sin\vartheta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}\Theta + \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}. \tag{4, 3 1}$$

Setzt man beide Seiten je gleich der Separationskonstanten λ, so erhält man mit $y = \cos\vartheta$ die Differentialgleichung der Kugelfunktionen

$$(1-y^2)\frac{d^2\Theta}{dy^2} - 2y\frac{d\Theta}{dy} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-y^2}\right)\Theta = 0,$$

$$\Theta = Y_l^m(\cos\vartheta), \tag{4,32}$$

$$\lambda = l(l+1) \quad l = m,\ m+1,\ m+2,\ \ldots \tag{4,33}$$

Die linke Seite von (4, 31) liefert

$$R'' + \frac{2}{r}R' + \left(\omega^2 - \frac{1}{\sigma^2} - \frac{\lambda}{r^2}\right)R = 0. \tag{4,41}$$

In dieser Gleichung ist alles festgelegt außer ω. Ob sich bei der Integration dieser Gleichung für ω Eigenwerte ergeben, kontinuierliche oder diskrete, entzieht sich meiner Kenntnis.

Untersuchen wir das asymptotische Verhalten von ψ für große r. Dort klingt im wesentlichen die Dichte $\bar{\psi}\psi$ ab. Wir erhalten unter Vernachlässigung der Glieder, welche r im Nenner enthalten,

$$R \sim e^{\pm\sqrt{-\omega^2+\frac{1}{\sigma^2}}\,r}. \tag{4,42}$$

Wir wollen von einer solchen räumlich begrenzten ψ-Lösung mit galileischem Außenraum verlangen, daß für große r die Erwartungswerte der Geschwindigkeiten verschwindend klein werden, und darum

$$\left\langle\frac{dt}{ds}\right\rangle_{r=\infty} = \sigma\omega_1 = 1. \tag{4,43}$$

σ ist nach (2, 1), (2, 2) die Gesamtmasse des Systems. (4, 43) bedeutet, daß wir von der beliebigen ω entsprechenden Mannigfaltigkeit von ψ-Lösungen der Wellengleichung nur die durch (4, 43) (4, 5) festgelegten ψ-Funktionen als brauchbar herausgreifen. Das sind bei gegebenen Quantenzahlen m und l vier Funktionen [vgl. (4, 71)]. Wir nehmen an, daß ω ein kontinuierliches Spektrum aufweist, zumal ja $g_{\mu\nu}$ für kleine r noch gar nicht genau festliegt. Hätte aber doch ω nur diskrete Eigenwerte, so wäre (4, 43) nur näherungsweise erfüllbar. Es ist diese Bedingung (4, 43), welche es bewirkt, daß aus den ein vollständiges Orthogonalsystem bildenden ψ-Funktionen ein Teil herausgegriffen wird, und dieser gibt gerade die merkwürdigen Strukturen der Sternsysteme wieder.

Aus (4, 43) sehen wir, daß bei positivem σ auch ω_1 immer positiv sein muß, da wir ja keine Zeitumkehrungen zulassen wollen. Darum steht in (4, 21) auch nur das positive Vorzeichen im Zeitfaktor.

Wir erinnern an (4, 2 3). Es wird jetzt also

$$R \sim e^{(\pm)\sqrt{\omega_2^2 - 2i\omega_1\omega_2}\,r} \approx e^{(-1+i)\sqrt{\omega_1\omega_2}\,r}; \tag{4,4 4}$$

dies gilt für große r, was nach (4, 4 1) genauer

$$r\sqrt{\omega_1|\omega_2|} \gg \sqrt{\lambda} \approx l \tag{4,4 5}$$

bedeutet. Das Vorzeichen in (4, 4 4) wird positiv genommen, denn $|R|$ soll mit wachsendem r abnehmen, was unabhängig vom Vorzeichen von $\omega_1\omega_2$ erfüllt ist. Bei dieser Vorzeichenwahl geht die Strömung

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \right\rangle = J_m\left\{(1-i)\sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_1}}\right\} < 1 \tag{4,4 6}$$

nach außen, falls ω_2 negativ; nach innen, falls ω_2 positiv ist, wie es ja auch aus Kontinuitätsgründen sein muß.

Neben der Annahme

$$\sigma = M \tag{2, 1}$$

machen wir die Annahme

$$\frac{1}{|\omega_2|} = T, \tag{4, 5}$$

wo T die Zeitkonstante der Welt ist, die wir z. B. aus dem Hubble-Effekt entnehmen können. Damit ist (4, 2 3) immer erfüllt. Allein diese letzte Annahme ist bis zu einem gewissen Grade willkürlich; aber eine andere Annahme als (4, 5) für ω_2 ist vernünftigerweise kaum denkbar.

Definieren wir als Ausdehnung r_0 des Systems dasjenige r, von dem ab $\bar{\psi}\psi$ wesentlich abklingt, nach (4, 4 4) also

$$r_0 = \frac{1}{\sqrt{\omega_1|\omega_2|}},$$

so wird nun nach (2, 1), (2, 2), (4, 4 3), (4, 5)

$$\frac{M}{r_0^2} \approx 3\,\mathrm{g/cm^2}. \tag{4,6}$$

Diese Beziehung ist für verschiedene Sorten von Spiralnebeln erfüllt, ebenso für kurgelförmige Sternhaufen, wenn man Mittelwerte für viele Objekte bildet. Die Streuung um den Wert (4, 6) beim Vergleich mit der Erfahrung wird dabei durch die Spanne 1 bis 10 g/cm^2 angegeben, d. h. die $\log^{10}$-Streuung beträgt $\pm 0{,}5$. Merkwürdigerweise genügt auch die ganze Welt, wenn man sie endlich mit den Daten 10^{55} g, 10^{27} cm annimmt, dieser Relation.

Die kosmischen Systeme entstehen durch Superposition verschiedener ψ-Lösungen. Die kugelförmigen und elliptischen Sternhaufen werden dabei den Fall $m = 0$ korrespondieren. Wie diese und die Spiralnebel zustande kommen, soll das Folgende zeigen. Die allgemeinste Superposition der asymptotischen ψ-Lösungen hat die Form

$$\psi = e^{i\omega_1 t} e^{-\sqrt{\omega_1|\omega_2|}\,r}\Big\{\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{l=m}^{\infty} Y_l^m(\cos\vartheta)\cdot\big[c_{m l_{11}} e^{-|\omega_2|t+i(\sqrt{\ }r+m\varphi)} + c_{m l_{12}} e^{-|\omega_2|t+i(\sqrt{\ }r-m\varphi)} + c_{m l_{21}} e^{+|\omega_2|t-i(\sqrt{\ }r-m\varphi)} + c_{m l_{22}} e^{+|\omega_2|t-i(\sqrt{\ }r+m\varphi)}\big]\Big\}. \quad (4,7\,1)$$

Da der Wert von ω nach (4, 4 3) und (4, 5) fixiert ist, bilden die einzelnen Summanden kein vollständiges Orthogonalsystem, d. h. in dieser Form (4, 7 1) ist natürlich keine beliebige Funktion entwickelbar.

Einem Spiralnebel entspricht z. B. das Nichtverschwinden der zweiten und dritten Summanden der letzten Klammer. So wird, falls für ein bestimmtes m z. B. zum Zeitpunkte $t = 0$

$$|c_{m l_{12}}| = |c_{m l_{21}}|,$$
$$c_{m l_{11}} = c_{m l_{22}} = 0$$

gilt, für die übrigen m aber

$$c_{m l a b} = 0,$$

$$\bar{\psi}\psi = e^{-2\sqrt{\omega_1|\omega_2|}\,r}\Big(\sum_{l=m}^{\infty} 2\,|c_{m l_{12}}|\,Y_l^m\Big)^2 \cos^2(\sqrt{\omega_1|\omega_2|}\,r - m\varphi + \text{const}). \quad (4,7\,2)$$

Die Dichtefunktion $\bar{\psi}\psi$ weist also Interferenzstreifen auf, wobei die Interferenzstreifen die Form archimedischer Spiralen haben, und zwar $2m$ Maxima und ebensoviel Minima am Kreisumfang besitzen (2 bzw. 2 m-teilige Symmetrie), falls die Konstanten $c_{m l a b}$ reell sind, was wir im allgemeinen nicht vorauszusetzen brauchen. Im letzteren Falle gibt es mehrere Paare bzw. $2m$ Tripel von Spiralenarmen. Sind die $c_{m l a b}$ für verschiedene l so beschaffen, daß die $c_{m l a b}\,Y_l^m$ am Äquator alle gleichphasig sind, so ergibt sich eine Konzentration der ganzen ψ-Funktion auf die Äquatorebene. (Etwas schwächere Interferenzstreifen ergeben sich, wenn $|c_{m l_{12}}|$ und $|c_{m l_{21}}|$ nicht gleich oder die Zeitfaktoren $e^{\pm|\omega_2|t}$ nicht 1 sind.) Die „Steigung" der Spiralenarme ist

$$\frac{\mathrm{d}r}{r\,\mathrm{d}\varphi} = \frac{m}{r\sqrt{\omega_1|\omega_2|}}.$$

Diese ist gleich $^1/_5$ im Fall $m = 1$, wenn

$$r = \frac{5}{\sqrt{\omega_1 |\omega_2|}}. \tag{4,73}$$

Eine halbe Spiralenwindung ist durch

$$\pi = \int \mathrm{d}\varphi = \frac{\sqrt{\omega_1 |\omega_2|}}{m} \int \mathrm{d}r$$

gekennzeichnet. Die räumliche Dichte $\overline{\psi}\psi$ nimmt dabei nach (4, 72) auf das $\varepsilon^{-2\pi m}$-fache ab. Doch gilt (4, 72) nur für große r (4, 73) und darum wird diese Abnahme sowie die Spiralenform für kleine r wesentlich zu modifizieren sein. Im Fall der Superposition (4, 72) haben die räumlichen Geschwindigkeitskomponenten die Erwartungswerte Null (asymptotische Lösung für großes r). Daraus und im Falle nichtsuperponierter ψ-Lösungen

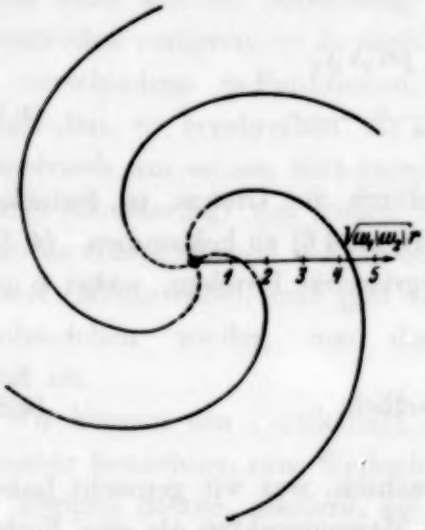


Fig. 1.

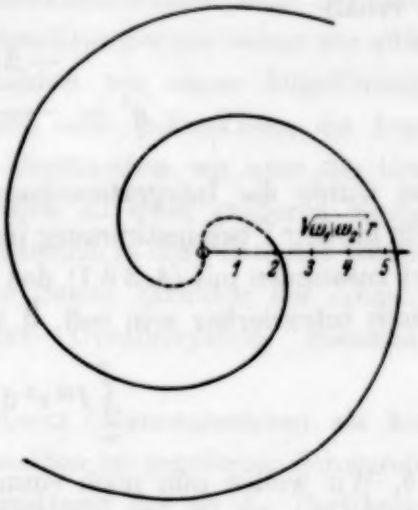


Fig. 2.

Interferenzstreifen für $m = 2$ und $m = 1$.

aus (4, 46) erhellt, daß die Erwartungswerte der reellen Stellargeschwindigkeiten innerhalb eines Sternsystems sehr klein sind gegen die Lichtgeschwindigkeit.

Andere Superpositionen ergeben radiale bzw. ringförmige Interferenzfiguren (barred spirals und Ringnebel). Merkwürdig ist, daß nur die Fälle $m = 0, 1, 2$ im wesentlichen in der Natur verwirklicht sind. Wie man die Statistik der verschiedenen Quantenzustände anzusetzen hat, d. h. welche Gewichte bei gegebener Gesamtmasse den verschiedenen c_{mlab} zukommen, dürfte ein interessantes Feld der Untersuchung sein.

Für beliebige r ist die Integration von

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left(2 i \omega_1 \omega_2 - \omega_2^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right) R = 0 \tag{4,81}$$

nicht so einfach. Das geeignete Verfahren zur Integration scheint mir der Ansatz

$$R = C P e^{i \varrho} \tag{4,82}$$

zu sein, welcher (4, 81) in Real- und Imaginärteil aufspaltet. Man erhält

$$\left.\begin{aligned} P'' - \varrho'^2 P + \frac{2}{r} P' - \left(\omega_2^2 + \frac{\lambda}{r^2}\right) P = 0, \\ 2 \varrho' P' + \varrho'' P + \frac{2}{r} \varrho' P + 2 \omega_1 \omega_2 P = 0. \end{aligned}\right\} \tag{4,83}$$

Man integriert die letzte Gleichung, indem man zuerst den letzten Summanden wegläßt und hernach eine Variation der Konstanten vornimmt. Man erhält

$$\varrho' = \frac{-2 \omega_1 \omega_2 \int_{\infty}^{r} P^2 r^2 \, dr}{P^2 r^2}. \tag{4,84}$$

Dabei wurde die Integrationskonstante durch die Grenze ∞ festgelegt, um für große r Übereinstimmung mit (4, 44), (4, 46) zu bekommen. (4, 84) bildet zusammen mit (4, 831) das zu integrierende Problem, wobei ψ quadratisch integrierbar sein soll, d. h.

$$\int_{\infty}^{0} P^2 r^2 \, dr = \text{endlich}. \tag{4,85}$$

5. Wir wollen nun noch einmal betrachten, was wir gemacht haben. Wir haben ein ganzes System von vielen Massenpunkten als eine Einheit betrachtet und ihr eine einzige ψ-Funktion im nur vierdimensionalen Raum zugeordnet. Damit, daß wir bei genauer Rechnung aus dieser selben ψ-Funktion wieder die metrische Krümmung bestimmen, Gleichung (8, 21), betrachten wir das System in Wechselwirkung mit sich selbst und mit der Außenwelt. Die Wechselwirkung mit der Außenwelt kommt in der Annahme der Galileizität der Metrik im Außenraum zum Ausdruck. Würde man die ganze Welt als ein System quanteln, so hätte man es dabei mit einer Wechselwirkung dieses Systems nur mit sich selbst zu tun.

Vergleichen wir die hier dargestellte Beschreibungsweise eines Sternsystems mit der klassischen, welche in der Beschreibung aller einzelnen Sterne besteht, so besteht zwischen diesen beiden Beschreibungsweisen

ein Komplementaritätsverhältnis[1]). Die ψ-Beschreibung liefert die Erwartungswerte für Massendichte und Strömungsgeschwindigkeit im stationären Zustand, die klassische Beschreibung besteht in einem raumzeitlichen Bild der einzelnen Sterne und hat zudem eine ganz andere, sterninduviduelle Metrik.

Der Versuch, unter Benutzung von Wellenpaketen das klassische Bild wenigstens annähernd herzustellen, wäre irreführend. — Hätten wir es nämlich nur mit einem Stern im Schwerefeld der vorgegebenen übrigen Sterne zu tun, so ließe sich näherungsweise die Methode des Wellenpaketes anwenden, um dessen Bewegung zu kennzeichnen. Die Konstante σ dieser ψ-Funktion wäre nach (2, 1), (2, 2) gleich dem Gravitationsradius des betrachteten Sternes, also sehr klein. — Für die Gesamtheit eines Sternsystems ist aber σ groß, man kann nicht durch Superposition gleichzeitig 10^8 Wellenpakete von genau vorgegebener Geschwindigkeit herstellen. Auch würden wir bei einer solchen Darstellung die charakteristischen Züge der Interferenzstreifen verlieren. — Je nach der Betrachtungsweise haben wir außerdem verschiedene ψ-Funktionen. Betrachten wir einen kugelförmigen Sternhaufen, so beschreiben wir ihn durch eine ψ-Funktion, die kugelsymmetrisch um seinen Mittelpunkt ist. Beschreiben wir aber die Gruppierung (cloustering) von vielen Sternhaufen zu einer größeren Einheit, so hat die entsprechende ψ-Funktion ihr Zentrum in der Mitte des Gesamtsystems (Milchstraße), und gibt nicht die innere Struktur der einzelnen Sternhäufchen wieder, aus denen das Gesamtsystem zusammengesetzt ist.

Wir können das Partikelbild eines Sterns (Massenpunktes) als komplementär bezeichnen zum Wellenbilde desselben im gegebenen Schwerefeld aller übrigen Sterne, insofern, als die Benutzung der an die Partikelvorstellung und der an die Wellenpaketvorstellung anknüpfenden Begriffe nicht gleichzeitig durcheinander erfolgen darf. — Wir können die verschiedenen vorhin besprochenen Wellenbilder (ein Stern im äußeren Feld; ein Sternhaufen; eine Gruppe von Sternhaufen) als zueinander komplementär betrachten, insofern, als alle Größen jeweils nur in bezug auf das ins Auge gefaßte Bild definiert sind und nur miteinander gebraucht werden dürfen, wenn sie zum selben Bild gehören. So hat der Begriff der Dichtewahrscheinlichkeit in einem kugelförmigen Sternhaufen nichts zu tun mit dem Begriff

[1]) Siehe N. Bohr, Faraday Lecture 1930, Journ. Chem. Soc. 1932, S. 375 —377; N. Bohr, Das Quantenpostulat und die neuere Entwicklung der Atomistik, § 5, 1927 (Kongreß Como), in vier Aufsätzen (Berlin, Jul. Springer, 1931) oder Naturwissensch.

der Dichtewahrscheinlichkeit an derselben Stelle, bezogen auf das ganze galaktische System. — Endlich besteht eine Komplementarität zwischen der klassischen Partikelbeschreibung eines Sternsystems einerseits und irgendeiner dieser ψ-Beschreibungen andererseits. Dies Verhältnis ist vielleicht analog zu dem Verhältnis der Beschreibung eines Gases durch Angabe des einen Punktes im Phasenraum einerseits und der Angabe der thermodynamischen Zustandsgrößen, durch welche die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Phasenzellen bestimmt sind, andererseits. Oder es kann dies Komplementaritätsverhältnis in Analogie gesetzt werden zu dem Verhältnis von einer *bestimmten* Verteilung zum Grenzwert der Mittelung über unendlich viele Verteilungen (Kollektiv), wenn wir die Terminologie der Wahrscheinlichkeitsrechnung benutzen.

Die statistische Deutung der vorliegenden Theorie, welche an die Kontinuitätsgleichung (1, 41) anknüpft, ist angesichts der statistischen Verteilung der Sterne augenfällig. Interessant ist, daß Quantenerscheinungen auch in Gebieten bestehen, wo die Plancksche Konstante $\hbar$ nicht hereinspielt.

Die Diskussionen mit Herrn Geheimrat v. Laue, Herrn Delbrück, Herrn Kofink und Herrn Molière verhalfen mir zur Klärung einiger wesentlicher Punkte. Ihnen allen danke ich herzlich.

Untersuchung der Variationen des Elastizitätskoeffizienten der Metallegierung Ni–Fe durch Magnetisierung.

Von **Kiyosi Nakamura** in Sendai (Japan).

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1935.)

Der Youngsche Modul des Materials wurde durch einen vom Verfasser verbesserten Magnetostriktionsoszillator gemessen. Von der Metallegierung Ni—Fe werden hier Meßergebnisse mitgeteilt. Die Zu- oder Abnahme des Youngschen Moduls durch Magnetisierung ist klein, wenn der Gehalt an Nickel unter 30% ist, dagegen ziemlich groß bei einem höheren Prozentsatz. Die Meßergebnisse bestätigen in den Hauptpunkten die Theorie von Kersten und Becker.

1. Vorbemerkung. Der Koeffizient der ferromagnetischen Metallegierung, der von der Art ihrer Bestandteile abhängt, verändert sich durch Magnetisierung. Da die Legierung im Magnetostriktionsoszillator heutzutage in der Industrie sehr viel praktisch verwendet wird, so dürfte es wichtig sein, diese Veränderung zu untersuchen; bisher finden sich, abgesehen von einer Arbeit von K. Honda und T. Tanaka[1]), in der Literatur keine Angaben darüber.

In vorliegender Arbeit werden die Ergebnisse eines Versuchs mitgeteilt, die Variationen der inneren Struktur der ferromagnetischen Metallegierung durch Magnetisierung zu messen und sie gleichzeitig praktisch anzuwenden.

2. Methode und Apparate. Der Versuch wurde durch Messung der Frequenz eines das Material enthaltenden Magnetostriktionsoszillators ausgeführt. Dabei sei bemerkt, daß die Schwingungsfrequenz des Magnetostriktionsoszillators von der mechanischen Eigenfrequenz des Materials abweichen kann. Zunächst wurden die Frequenzen eines Oszillators, den Fig. 1 darstellt, auf die verschiedenen Kapazitätswerte des Oszillationskreises hin untersucht, nachdem die Magnetisierung und andere Bedingungen des Materials völlig konstant gemacht worden waren. Daraus berechnete man die Werte der scheinbaren Variationen des Youngschen Moduls des Materials und der Gitterströme; Fig. 2 zeigt die Ergebnisse. In dem dabei benutzten Kondensator wurde das Maximum 0,002 μF in gleiche Teile von 180° geteilt. Die Abszisse in der Figur entspricht diesen Graden.

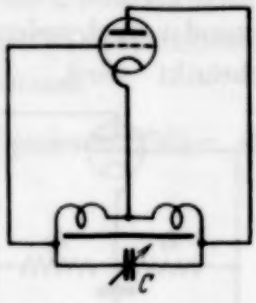


Fig. 1.

[1]) K. Honda u. T. Tanaka, Sc. Rep. Tohoku Univ. (1) **15**, 1, 1926.

Da der Fehler, wie die Ergebnisse zeigen, ziemlich groß war, bediente sich Verfasser eines anderen Meßkreises, den Fig. 3 zeigt. Die Widerstände R_1

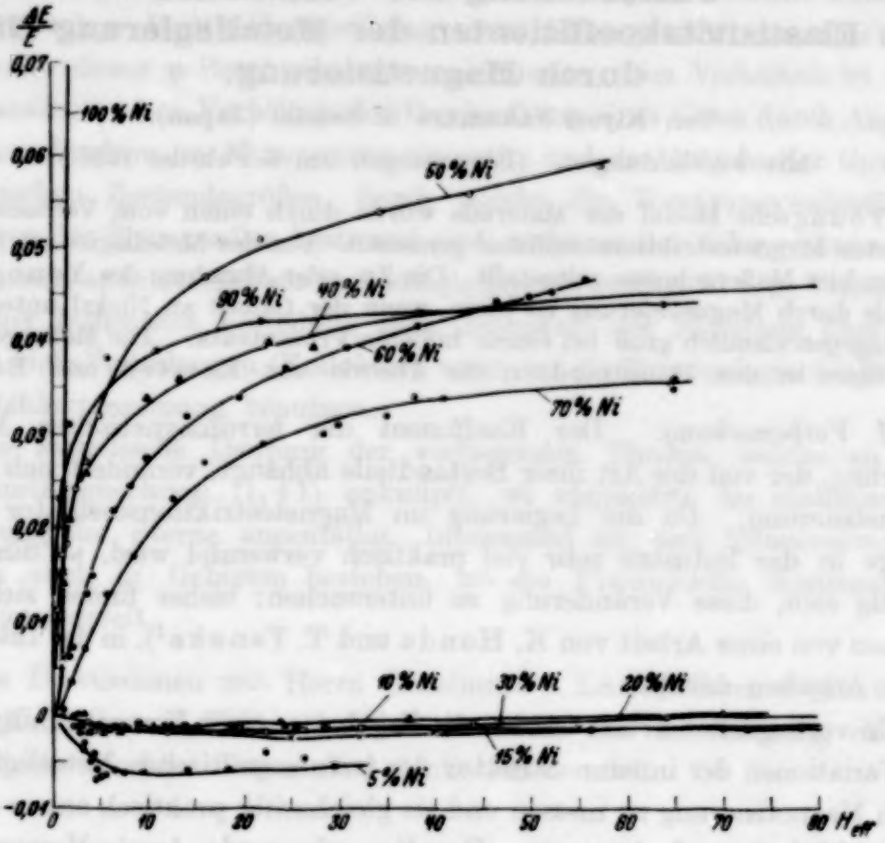


Fig. 2.

und R_2 wurden mit dem Induktionsapparat des Oszillationskreises nebeneinander verbunden, wodurch die Weite der elektrischen Schwingung beschränkt wird. Dadurch sollte seine Frequenz vom Material weniger beeinflußt werden, und die Schwingungsfrequenz muß somit der Eigenfrequenz des Materials sehr nahe stehen.

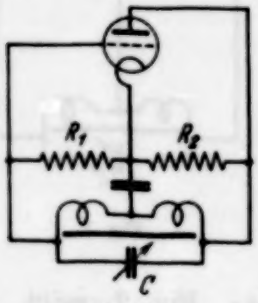


Fig. 3.

Die Frequenz wurde in folgender Weise gemessen. Man berichtigte zunächst durch den Dyeschen Wellenmesser[1]) die Frequenz des Normaloszillators und regulierte sie so, daß durch den oben erwähnten Magnetostriktionsoszillator die Frequenz des Pulsierens genau 1000,0 Hertz betrug; der Strom wurde nach Vergrößerung der Amplitude durch einen vierstufigen selektiven Verstärker in das Telephon geleitet. Als Normal für 1000 Hertz

[1]) D. W. Dye, Phil. Trans. (A) **224**, 259, 1924.

benutzte man den Stimmgabeloszillator im Dyeschen Wellenmesser. Man mußte die Pulsierungsfrequenz, wie oben erwähnt, regulieren, weil sonst der Normaloszillator durch den Magnetostriktionsoszillator beeinflußt wäre. Die ganze Apparatur war, wie Fig. 4 zeigt, aufgebaut. In ihr bezeichnen

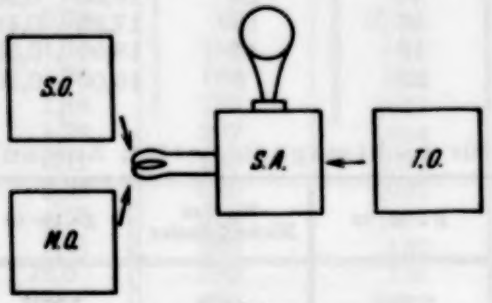


Fig. 4.

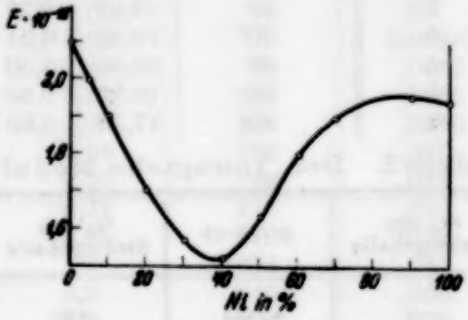


Fig. 5.

S. O. den Normaloszillator, M. O. den Magnetostriktionsoszillator, T. O. den Stimmgabeloszillator und S. A. die selektiven Verstärker.

Der Youngsche Modul E des Materials wird dann nach der beobachteten Eigenfrequenz wie folgt geschrieben:

$$E = 4\,l^2 \varrho f^2.$$

Die Beziehungen zwischen der Variation der Kapazität des Normaloszillators und der des Elastizitätskoeffizienten des Materials sind:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{f_2}{f_1}\left[-\frac{\Delta C_2}{C_2} + \frac{3}{2}\left(\frac{\Delta C_2}{C_2}\right)^2\right] + \frac{1}{4}\left(\frac{f_2}{f_1}\frac{\Delta C_2}{C_2}\right)^2,$$

wobei im Normalzustand f_1 die Frequenz des Magnetostriktionsoszillators, f_2 die Frequenz des Normaloszillators, C_2 die Kapazität des Normaloszillators sind; ΔC_2 ist die Abweichung der C_2 vom Normalzustand.

Wenn $\frac{\Delta C_2}{C_2} < 1$ ist, so vereinfacht sich in den meisten Fällen die Gleichung praktisch zu

$$\frac{\Delta E}{E} = -\frac{f_2}{f_1}\frac{\Delta C_2}{C_2}.$$

3. Meßergebnisse und ihre Besprechung. Die Beziehung zwischen dem Werte E und dem Nickelgehalt wird im Falle $I = 0$ durch Extrapolation aus den Meßergebnissen gewonnen und ist in Tabelle 2 und Fig. 5 wiedergegeben. Wenn Nickel dem reinen Eisen beigemischt wird, so vermindert sich E schnell und erreicht bei 40% Ni ein Minimum; wird der Nickelgehalt weiter erhöht, so wird E wieder größer und erreicht ein Maximum in der Nähe von 90%. Die Ergebnisse stimmen mit den von anderen Forschern

Tabelle 1. Die Materialien.

Nr. der Materialien	% des Nickelgehalts	Länge cm	Durchmesser cm	Nr. der Materialien	% des Nickelgehalts	Länge cm	Durchmesser cm
1	100	14,59	0,50	10	30	18,27	0,50
2	90	19,82	0,56	14	20	16,00	0,50
3	70	19,92	0,51	17	15	17,20	0,49
4	60	20,05	0,50	18	10	18,99	0,50
5	50	18,93	0,50	20	5	19,00	0,50
8	40	17,70	0,50				

Tabelle 2. Der Youngsche Modul für nichtmagnetisierten Zustand.

% des Nickelgehalts	$E \cdot 10^{-12}$	% des Nickelgehalts	$E \cdot 10^{-12}$	% des Nickelgehalts	$E \cdot 10^{-12}$
0	2,094	20	1,702	60	1,804
5	1,961	30	1,570	70	1,900
10	1,903	40	1,520	90	1,957
15	1,793	50	1,631	100	1,942

gefundenen überein[1]); übrigens ist E hier etwas größer, als aus der Untersuchung von Prof. K. Honda und Tanaka folgt.

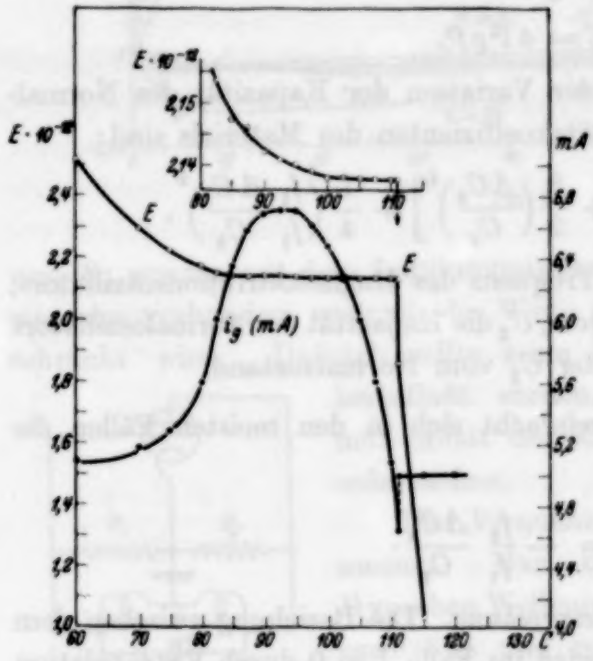


Fig. 6.

Tabelle 3, Fig. 6 und 7 zeigen Variationen des E durch Magnetisierung. Nach diesen Ergebnissen ist der Wert des Verhältnisses $\Delta E/E$ der Legierung Ni—Fe viel kleiner als sein Wert bei reinem Nickel; unter den Legierungen, deren Nickelgehalt unter 30% liegt, ist dieser Wert besonders klein, und zudem ist er noch negativ, d. h. der Wert des E im magnetisierten Zustand ist etwas kleiner als der im unmagnetischen Zustand. Wenn man den Nickelgehalt vergrößert, so nimmt E schnell zu und erreicht ein Maximum in der Nähe von 50% Ni; bei weiterer Erhöhung des Nickelgehalts nimmt dieser Wert ab und erreicht ein Minimum in der Nähe von 70%; von dort steigt er

[1]) K. Honda u. T. Tanaka, Sc. Rep. Tohoku Univ. (1) **15**, 1, 1926; Z. Nishiyama, ebenda (1) **18**, 359, 1929.

Tabelle 3. Die Meßergebnisse.

Das 1. Material. Ni 100 %			Das 2. Material. Ni 90 %		
H	I	$\Delta E/E_0$	H	I	$\Delta E/E_0$
0	0	0	0	0	0
0,78	40	0,006	0,28	76	0,0030
1,15	100	,015	0,30	95	,0037
1,26	122	,024	0,32	120	,0055
1,46	165	,041	0,33	155	,0090
1,72	207	,054	0,34	190	,010
2,11	243	,071	0,35	230	,013
2,98	285	,091	0,37	270	,015
4,50	322	,102	0,55	370	,023
9,41	363	,122	1,7	478	,031
18,0	390	,138	5,9	540	,038
35,0	410	,142	11,0	568	,039
55,0	427	,149	22,0	602	,042
70,0	437	,154	38,5	621	,043
92,0	446	,160	64,0	632	,044
130	457	,163			
210	469	,169			
325	472	,173			

Das 3. Material. Ni 70 %			Das 4. Material. Ni 60 %		
H	I	$\Delta E/E$	H	I	$\Delta E/E$
0	0	0	0	0	0
0,52	150	— 0,0010	0,73	106	0
0,80	310	— ,0023	0,97	200	0,0004
0,98	420	,0007	1,04	310	,0010
1,90	610	,0034	1,13	410	,0015
3,40	730	,0070	1,35	495	,0030
5,55	830	,013	1,75	600	,0065
8,45	900	,017	2,0	641	,0070
12,6	940	,023	3,5	786	,0127
16,0	967	,027	4,2	823	,0147
22,0	980	,029	6,5	933	,0217
28,5	990	,030	8,3	977	,0245
30,0	992	,031	10,0	1009	,0250
35,0	999	,032	14,3	1038	,0300
38,0	1000	,034	19,7	1080	,0340
41,0	1002	,034	24,5	1100	,0372
65,0	1010	,035	31,0	1119	,0392
65,0	1010	,036	38,2	1132	,0417
65,0	1012	0,36	46,5	1144	,0445
			50,1	1148	,0450
			52,5	1149	,0453
			55,8	1150	,0465
			58,9	1150	,0474

Das 5. Material. Ni 50 %			Das 8. Material. Ni 40 %		
H	I	$\Delta E/E$	H	I	$\Delta E/E_0$
0	0	0	0	0	0
0,15	106	0,0000	0,40	85	0
0,16	129	,0000	0,41	95	0,000 19
0,18	175	,0000	0,46	150	,000 64
0,24	219	,0010	0,49	210	,000 32
0,24	238	,0012	0,43	115	,000 15
0,24	262	,0017	0,45	132	,000 41
0,25	305	,0023	0,48	178	,000 32
0,25	345	,0030	0,49	195	,000 21
0,26	430	,0052	0,50	238	,000 74
0,25	505	,0079	0,51	295	,001 2
0,38	580	,011	0,52	325	,002 7
0,80	655	,017	0,53	450	,003 5
1,36	720	,018	0,54	525	,003 2
2,50	805	,024	0,57	600	,008 2
3,50	860	,027	0,95	748	,014
5,00	930	,032	1,85	878	,021
12,5	1058	,043	3,55	982	,026
16,5	1105	,047	9,80	1113	,034
22,0	1132	,051	13,5	1150	,036
34,5	1162	,054	22,7	1190	,040
44,0	1179	,056	27,5	1200	,039
57,5	1190	,059	145	1235	,047

Das 10. Material. Ni 30 %			Das 14. Material. Ni 20 %		
H	I	$\Delta E/E_0$	H	I	E/E
0	0	0	0	0	0
0,97	45	0	2,9	15	0
1,1	54	— 0,000 20	3,5	20	— 0,000 97
1,5	67	— ,000 60	4,5	25	— ,001 55
1,8	80	— ,000 60	4,8	28	— ,000 78
3,0	95	— ,001 2	6,0	37	— ,001 55
3,5	100	— ,001 0	7,5	47	— ,001 16
5,0	112	— ,001 0	9,5	60	— ,001 16
6,5	122	— ,001 0	12,0	80	— ,001 7
9,0	138	— ,000 81	13,9	100	— ,001 7
9,0	138	— ,001 0	16,8	145	— ,001 7
14,1	154	— ,000 81	18,3	170	— ,001 7
18,5	165	— ,001 0	19,3	190	— ,001 4
24,5	175	— ,000 61	22,1	250	— ,001 6
25,5	179	— ,000 81	26,2	340	— ,001 4
28,5	181	— ,001 0	32,1	460	— ,001 2
41,5	199	— ,001 4	43,9	650	— ,000 78
56,0	205	— ,001 4	64,0	860	0
72,5	215	— ,001 4	86,6	990	0,000 58
78,0	220	— ,001 4	107,5	1075	,000 58
94,0	225	— ,000 81	131	1130	,000 97
120	230	— ,001 4	156	1180	,001 4
155	240	— ,000 40	177	1210	,001 4
225	250	— ,000 81	208	1250	,001 6
300	260	— ,000 40	225	1265	,001 7

Das 10. Material. Ni 30 %			Das 14. Material. Ni 20 %		
H	I	$\Delta E/E_0$	H	I	E/E
300	260	— 0,000 61	266	1300	0,0017
360	268	— ,001 0	325	1355	,0019
475	279	— ,001 0	375	1358	,0021
550	280	— ,001 4	415	1377	,0021
675	289	— ,001 4	475	1395	,0023
790	295	— ,001 4	555	1418	,0025
980	301	— ,001 4	730	1453	,0029
1075	304	— ,001 4	815	1463	,0035
1503	316	— ,001 4	960	1475	,0035
			1105	1485	,0043

Das 18. Material. Ni 10 %			Das 20. Material. Ni 5 %		
H	I	$\Delta E/E_0$	H	I	$\Delta E/E_0$
0	0	0	0	0	0
2,1	49	— 0,001	2,0	41	0,0010
2,7	80	— ,001	2,5	92	,0017
3,2	110	— ,001	3,0	157	,0028
3,9	145	— ,001 9	3,5	215	,0036
4,6	205	— ,001 9	3,8	270	,0048
5,0	240	— ,001 9	4,1	360	,0040
5,8	315	— ,001 9	4,4	445	,0056
6,6	380	— ,001 8	4,5	500	,0066
7,1	427	— ,001 6	5,0	630	,0059
8,4	510	— ,001 5	5,3	690	,0061
9,0	540	— ,001 3	6,2	810	,0058
10,5	615	— ,001 2	7,4	915	,0059
12,5	690	— ,001 0	9,4	1020	,0059
15,2	770	— ,000 85	14,0	1150	,0056
23,8	949	— ,000 39	18,0	1212	,0055
37,3	1115	— ,000 10	22,0	1260	,0039
70,0	1290	,000 37	26,0	1300	,0044
81,5	1326	,000 52	29,2	1325	,0052
130	1403	,000 67			
162	1440	,001 3			
210	1475	,001 3			
240	1491	,001 4			
315	1520	,001 4			
400	1540	,001 9			
445	1549	,001 7			
505	1559	,002 5			
625	1570	,002 5			
855	1589	,002 7			

wieder bis zum Punkte 100% Ni. Fig. 8 zeigt die Beziehungen zwischen $\Delta E/E$ und dem Nickelgehalt des Materials, nachdem das wirkende Feld konstant geworden ist.

R. Becker[1]) und M. Kersten[2]) haben gezeigt, daß, unter Annahme der Existenz des deformierten Dipolgitters, bei der Anfangspermeabilität μ_0

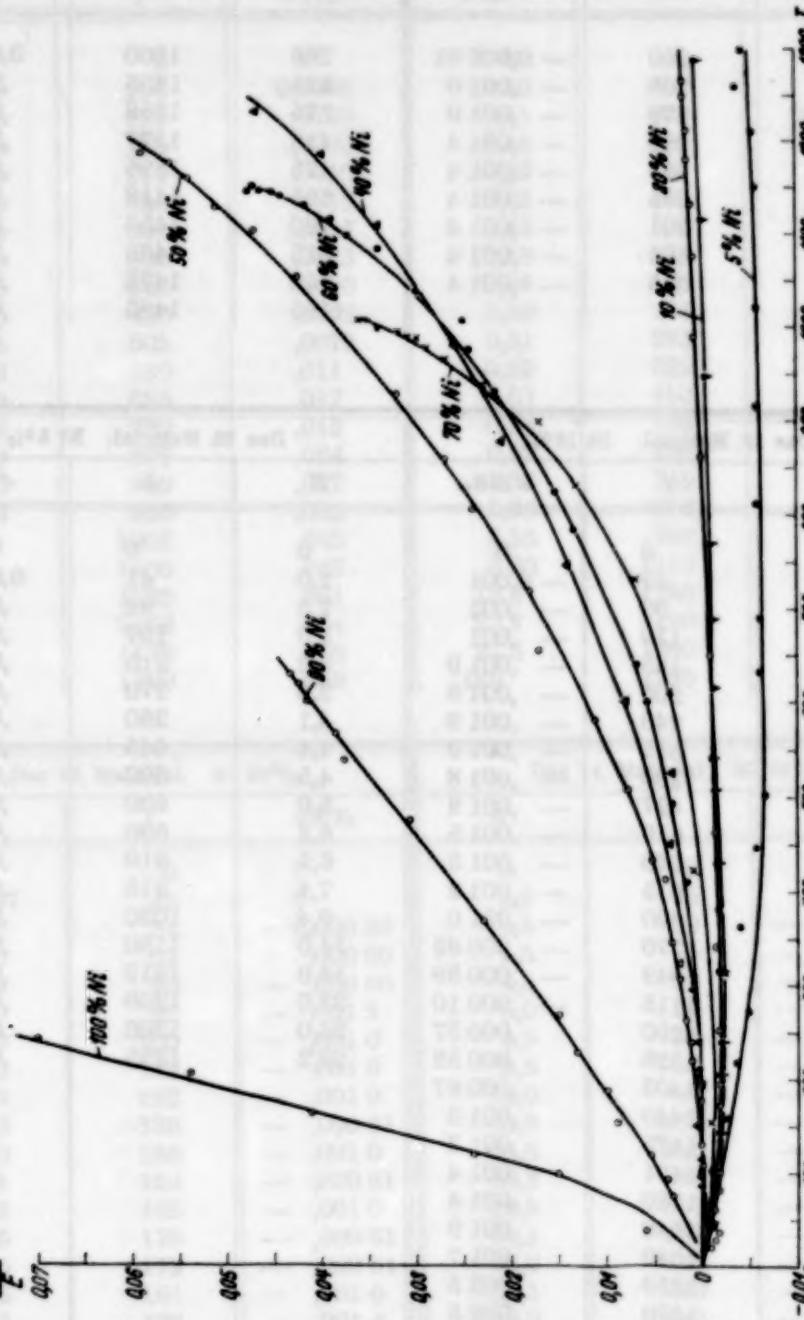


Fig. 7.

des Ferromagnetikums, der Magnetostriktion λ und der Sättigungsmagnetisierung J_∞ folgende Gleichung besteht:

$$\mu_0 - 1 = \frac{8\pi}{9} \frac{J_\infty^2}{\sigma_i \lambda}, \tag{1}$$

[1]) R. Becker, Phys. ZS. **33**, 910, 1932. — [2]) M. Kersten, ZS. f. Phys. **71**, 558, 1931.

wobei σ_i eine Konstante ist, die im physikalischen Sinne die durch Deformation des Gitters verursachte elastische Spannung bedeutet.

Das Verhältnis der Zu- oder Abnahme des Youngschen Moduls durch Magnetisierung ist nach M. Kersten[1]) (unter derselben Annahme):

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2}{5}\,\frac{\lambda E}{\sigma_i}. \tag{2}$$

Aus (1) und (2) erhält man

$$\frac{1}{\mu_0}\,\frac{\Delta E}{E^2} = \frac{9}{20\,\pi}\left(\frac{\lambda}{J_\infty}\right)^2. \tag{3}$$

Tabelle 4.

Ni in %	$E_0 \cdot 10^{12}$	$\Delta E/E_0$	μ_0	$\lambda \cdot 10^6$	J_∞ [2])	$\frac{1}{\mu_0}\frac{\Delta E}{E^2} \cdot 10^{17}$	$\frac{1}{20}\left(\frac{\lambda}{J}\right)^2 \cdot 10^{17}$	$\sigma_i \cdot 10^{-8}$
0	2,094		186	— 10	1700		0,18	
5	1,961	— 0,005	200	12	1700	1,3	0,25	
10	1,903	,003	200	25	1600	0,79	1,2	
15	1,793	,0053	186	12	1600	1,6	0,28	18
20	1,702	,0040	145	33	1600?	1,6	2,1	60
30	1,570	,0010	500		320			
40	1,520	,050	2000	25	1250	1,6	2,0	1,5
50	1,631	,060	2000	27	1250	1,9	2,3	1,5
60	1,804	,050	1400	23	1200	2,0	1,8	1,7
70	1,900	,040	1250	16	1000	1,7	1,6	1,5
90	1,957	,044	910	— 13	650	2,5	2,0	1,2
100	1,942	,173	250	— 40	480	36	35	0,82

Tabelle 4 gibt die Werte der Anfangspermeabilität μ_0 [3]) und der Magnetostriktion λ [4]) wieder, die aus den gemessenen Werten berechnet wurden. Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Gleichung:

$$\frac{1}{\mu_0}\,\frac{\Delta E}{E_0} = 0{,}05\left(\frac{\lambda}{J_\infty}\right)^2 \tag{4}$$

gültig wird, wenn der Nickelgehalt größer als 40% ist; wenn sich μ_0 verachtfacht und J_∞ verdreifacht und zudem λ sein Zeichen ändert, gilt diese Gleichung ziemlich genau. Sie gilt aber nicht, wenn der Nickelgehalt klein ist.

Ferner wurde σ_i aus folgender Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \sigma_i &= \frac{1}{5}\,\frac{\lambda E}{\Delta E/E} \\ \text{oder} \quad \sigma_i &= \frac{\lambda E}{5}\left(\frac{1}{\Delta E/E} - 1\right). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) M. Kersten, ZS. f. Phys. **85**, 711, 1933. — [2]) H. Masumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. (1) **18**, 195, 1929. — [3]) G. W. Elmen, Journ. Frankl. Inst. **209**, 583, 1929. — [4]) Y. Mashiyama, Sc. Rep. Tohoku Univ. (1) **20**, 574, 1931.

berechnet; die Ergebnisse zeigen die letzte Spalte der Tabelle 4 und Fig. 9. Je größer der Nickelgehalt wird, desto kleiner wird σ_i.

In dieser Gleichung ist der Koeffizient $\frac{3}{5}$ der Gleichung (2) durch $\frac{1}{5}$ ersetzt, was von Kersten untersucht worden ist, um den Wert σ_i mit den

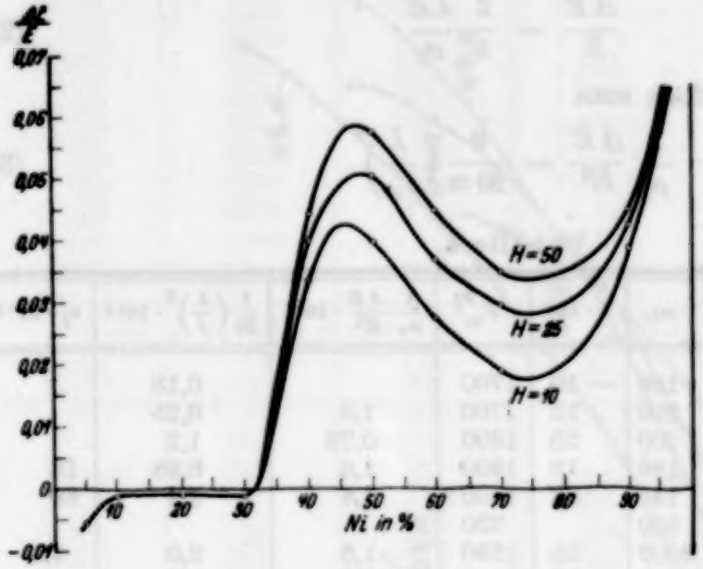


Fig. 8.

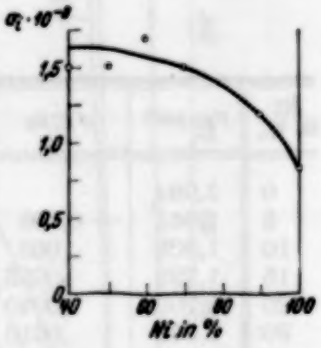


Fig. 9.

Werten unter anderen Bedingungen (z. B. Anfangspermeabilität, Magnetisierungskurve usw.) übereinstimmen zu lassen.

Zum Schluß spricht Verfasser Herrn Prof. H. Saegusa für seine gütige Leitung, Herrn Dr. K. Honda, dem Rektor der Kaiserlichen Universität Sendai, für seine zahlreichen kritischen Bemerkungen seinen besten Dank aus.

Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle[1]).

Von A.-W. Maue in München.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1935.)

An der Begrenzungsfläche eines Kristalls können sich Oberflächenelektronenwellen ausbilden. Ihre analytische Form und ihr Beitrag zur Leitfähigkeit in Metallen wird untersucht.

Auf die Möglichkeit des Auftretens von Oberflächenwellen in Metallen hat als erster Tamm[2]) hingewiesen. Er untersucht insbesondere die Bedingungen für das Auftreten von Oberflächenzuständen im Falle des eindimensionalen Kronigschen Potentials. Später hat Rijanow[3]) die Eigenfunktionen einer dünnen Metallschicht untersucht und findet dabei außer den normalen Metalleigenfunktionen auch Oberflächeneigenfunktionen für die Elektronen. In der vorliegenden Arbeit soll *einmal* die Frage der Existenz und der analytischen Form von Oberflächenwellen behandelt werden. *Zum anderen* wollen wir die Frage des Beitrages der Oberflächenwellen zur elektrischen Leitfähigkeit klären. Die ersten Teile unserer Arbeit werden sich dabei nur im eingeschlagenen Weg, nicht aber wesentlich im Inhalt, von der Rijanowschen Arbeit unterscheiden. Über unsere Ergebnisse wurde bereits kurz berichtet[4]).

In der Metalltheorie wird im allgemeinen der unendlich ausgedehnte Kristall betrachtet. Die Eigenfunktionen der Elektronen im Kristall ergeben sich als Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit einem periodischen Potential. Als Randbedingung verlangt man Periodizität der Eigenfunktionen im „Grundgebiet", einem Raumstück, das eine sehr große Anzahl von Elementarzellen umfaßt. Läßt man das Grundgebiet ins Unendliche wachsen, so kommt die Bedingung der Periodizität in Fortfall und bleibt nur die Forderung der Endlichkeit der Eigenfunktion im ganzen unendlichen Raum übrig. Gehen wir nun vom unendlich ausgedehnten, zum einseitig begrenzten Kristall über, so ist es denkbar, daß Lösungen der Wellengleichung im Kristallinnern, die vorher wegen ihres unbegrenzten Anwachsens in einer Richtung als Eigenfunktionen nicht in Betracht kommen, nunmehr

---

[1]) Gekürzte Münchener Habilitationsschrift. — [2]) Ig. Tamm, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 732, 1932. — [3]) S. Rijanow, ZS. f. Phys. **89**, 806, 1934. — [4]) A.-W. Maue, Naturwissensch. **38**, 648, 1934.

bei Fortsetzung über den Kristallrand hinaus endlich bleiben. Auf diese Weise können wir neue Eigenfunktionen erhalten, die wir, falls sie beiderseits des Kristallrandes gegen Null abfallen, als Oberflächenzustände bezeichnen wollen. Bei der Untersuchung der Oberflächenzustände werden wir in zwei Schritten vorgehen. Einmal wollen wir die neu hinzukommenden Lösungen der Wellengleichung im Kristallinnern betrachten, zum anderen wollen wir diese Lösungen über den Rand des Kristalls fortsetzen, um die Auswahl der Lösungen zu treffen, die als Oberflächenzustände in Frage kommen. Beim ersten Schritt handelt es sich um die Lösung einer Differentialgleichung, beim zweiten um die Lösung eines Eigenwertproblems.

I. Oberflächenzustände im eindimensionalen Kristall.

Wir behandeln zunächst den eindimensionalen Fall.

1. Erster Schritt. Die Lösungen der Wellengleichung. Die Wellengleichung im Kristallinnern lautet:

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \varkappa^2 (E - V(x))\,\psi = 0, \qquad \varkappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}. \tag{1}$$

Hierbei ist $V(x)$, die potentielle Energie, eine periodische Funktion:

$$V(x) = V(x + a) \ (a = \text{Gitterkonstante}). \tag{2}$$

Wir nehmen E als willkürlich vorgegeben an und halten es während der Betrachtungen dieses Abschnittes fest.

(1) ist eine lineare Differentialgleichung mit periodischem Koeffizienten. Ihre allgemeine Lösung läßt sich daher in der Form anschreiben:

$$\psi = A e^{i k_1 x} u_1(x) + B e^{i k_2 x} u_2(x)\ ^1), \tag{3}$$

wobei $u_1(x)$ und $u_2(x)$ periodisch mit der Periode a sind. Zur Bestimmung von k_1 und k_2 gehen wir mit dem Ansatz

$$\psi = e^{i k x} u(x) \tag{4}$$

in (1) ein und entwickeln die periodischen Funktionen $V(x)$ und $u(x)$ nach Fourier:

$$\left.\begin{aligned} V(x) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} V_l e^{\frac{2\pi i}{a} l x}, \quad V_l = V_{-l}^*, \\ u(x) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} a_l e^{\frac{2\pi i}{a} l x} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) Vgl. z. B. J. Horn, Gewöhnliche Differentialgleichungen, § 30.

Die linke Seite von (1) wird eine Summe von der allgemeinen Form $\sum_n b_n e^{i\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)x}$. Sämtliche Koeffizienten b_n müssen verschwinden. Das gibt:

$$\left.\begin{aligned} b_n = \left[-\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)^2 + \varkappa^2 (E - V_0)\right] a_n - \varkappa^2 \sum_{\neq 0} V_l\, a_{n-l} = 0 \\ (n = -\infty \text{ bis } \infty). \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Damit sich die a_n aus den Gleichungen (6) berechnen lassen, muß die Determinante

$$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -E+V_0+\frac{1}{\varkappa^2}\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)^2 & V_{-1} & V_{-2} & \cdot \\ \cdot & V_1 & -E+V_0+\frac{k^2}{\varkappa^2} & V_{-1} & \cdot \\ \cdot & V_2 & V_1 & -E+V_0+\frac{1}{\varkappa^2}\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)^2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

verschwinden. Wir fassen (7) als Gleichung zur Bestimmung von k bei gegebenem E auf. Ist Ω die Zahl der Werte, die n durchläuft (alle ganzen Zahlen), so ist die Determinante Ω-reihig und (7) eine Gleichung vom Grade 2Ω in k.

Ist *eine* Lösung k bekannt, so lassen sich sofort alle Lösungen angeben: Spiegelt man die Determinante an ihrer durch Pfeile angedeuteten Nebendiagonale, wobei sich ihr Wert nicht ändern darf, so erhält man dasselbe, als wenn man k durch $-k$ ersetzt. Mit k ist also auch $-k$ eine Lösung von (7). Außerdem sieht man der Determinante leicht an, daß auch $k+\frac{2\pi}{a}l$ eine Lösung ist, wenn l eine ganze Zahl ist. Man hat also sämtliche 2Ω Lösungen von (7):

$$k+\frac{2\pi}{a}l, \quad -k+\frac{2\pi}{a}l \qquad (l = -\infty \text{ bis } \infty) \quad (8)$$

und erkennt, daß sie entweder *alle reell* oder *alle* wesentlich *komplex* sind. Diese 2Ω Lösungen geben aber nur zwei Lösungen (4) der Differentialgleichung (1). Der mögliche Übergang von k zu $k+\frac{2\pi}{a}l$ liefert nämlich keine neue Lösung ψ und verursacht nur eine Umnummerierung der Koeffizienten a_l. Er bringt die bekannte Vieldeutigkeit der Wellenzahl eines Metallelektrons zum Ausdruck.

Ist im besonderen k ein ganzes Vielfaches von π/a, so sind die beiden Gruppen von Wellenzahlen (8) identisch. Wir haben dann nur Ω mögliche Wellenzahlen und eine einzige Lösung von (1) der Form (4). Diese Lösung ist eine stehende Welle, die physikalisch von einer vollständigen Braggschen Reflexion herrührt. Die zweite Lösung von (1) hat in diesem Falle nicht die Gestalt (4). Da es sich hierbei jedoch um einen singulären Fall handelt — E muß speziell gewählt sein —, wollen wir diesen Fall außer acht lassen.

1. Gehört E einem „erlaubten Energieband" an, so ist k reell, und wir gelangen zu den bekannten Eigenfunktionen im Kristall.

2. Liegt E in einem „verbotenen Band", so gibt es kein reelles k. k ist dann wesentlich komplex. Da ein Übergang zum konjugiert komplexen in (7) nur eine Vertauschung von Zeilen und Spalten in der Determinante hervorruft, sich dabei also nichts an der Gleichung für k ändert, muß mit $k = p + iq$ auch sein konjugiert komplexes $k^* = p - iq$ eine Lösung von (7) sein.

$k^* = p - iq$ muß unter den sämtlichen Lösungen (8) enthalten sein. Also:

$$\left.\begin{aligned} k^* &= \pm k + \frac{2\pi}{a} l, \\ p - iq &= \pm (p + iq) + \frac{2\pi}{a} l. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Wegen $q \neq 0$ kommt nur das untere Vorzeichen in Betracht. Daraus folgt:

$$k = p + iq = \frac{\pi}{a} l + iq \tag{10}$$

als *allgemeinste Form* der „komplexen Wellenzahl" k.

Wir bemerken noch folgendes. Wählt man den willkürlichen konstanten Faktor in (4) geeignet, so sind bei *reeller* Wellenzahl k die beiden Lösungen von (1) *konjugiert komplex*, bei *komplexer* Wellenzahl k beide *reell*. Das folgt unmittelbar aus dem Umstand, daß jede Lösung der reellen Wellengleichung (1) Lösung bleibt, wenn man zum konjugiert komplexen übergeht. Von den beiden Lösungen bei komplexer Wellenzahl *steigt* eine mit wachsendem x *exponentiell* an, die andere *fällt exponentiell* ab.

2. Zweiter Schritt. Die Lösung des Eigenwertproblems. Wir gehen zum einseitig begrenzten Kristall über. Die potentielle Energie sei

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0, \\ \sum_l V_l e^{\frac{2\pi i}{a} l x} & \text{für } x > 0. \end{cases} \tag{11}$$

Wir brechen also das periodische Potential des Kristalls in $x = 0$ einfach ab. Wir wollen dabei noch annehmen, daß das Abbrechen in einem Gitter-

punkt (Atom) oder in der Mitte zwischen zwei Gitterpunkten erfolgt. In beiden Fällen (Abbrechen an einer „Symmetriestelle") wird nämlich

$$V_l = V_{-l} \text{ reell}, \tag{12}$$

was die Rechnungen vereinfacht. In Fig. 1 ist der Verlauf von $V(x)$ für den zweiten Fall angegeben.

Wir wollen die Wellengleichung (1) mit dem Potential (11) lösen. E sei negativ. Dann ist für $x < 0$

$$\psi = C \cdot e^{x\sqrt{|E|}}, \quad C = \text{const}. \tag{13}$$

die *für* unser *Eigenwertproblem* in Betracht kommende *Lösung* von (1).

1. Ist E ein für das Kristallinnere „erlaubter" Energiewert, so hat (1) für $x > 0$ zwei Lösungen mit reeller Wellenzahl, die beide überall endlich sind. Durch Bildung eines geeigneten Linearaggregates läßt sich in $x = 0$ der stetige Anschluß von ψ und ψ' an die Funktion (13) immer erreichen. Da C in (13) noch verfügbar ist, genügt es, den stetigen Anschluß von ψ'/ψ zu verlangen.

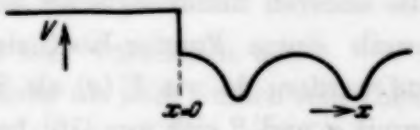


Fig. 1. Potentialverlauf am Kristallrande.

2. Ist E dagegen „verboten", so haben wir eine für $x \to \infty$ exponentiell ansteigende und eine exponentiell fallende Lösung, von denen nur die zweite als Eigenfunktion in Betracht kommt. Wir verlangen also, daß für unsere Lösung in (10)

$$q > 0 \tag{14}$$

ist. ψ ist somit auch für $x > 0$ *durch die Randbedingung* im Unendlichen *eindeutig festgelegt*, und die Erfüllung des stetigen Anschlusses von ψ'/ψ in $x = 0$ kann nur durch Variation von E erreicht werden. Die Zahl der Energiewerte E, für die ein stetiger Anschluß möglich ist und somit ein Oberflächenzustand existiert, läßt sich nicht ohne weiteres angeben. Wir werden später sehen, daß in einem „verbotenen Band" gewöhnlich ein oder kein Oberflächenzustand liegt.

Näherung von freien Elektronen her. Einen guten Einblick in das Verhalten der Kristalleigenfunktionen bekommt man bekanntlich, wenn man die Elektronen als nahezu frei und das periodische Kristallpotential als Störung behandelt. In dieser Weise wollen wir jetzt vorgehen, um Näheres über die Oberflächenzustände und die Voraussetzungen für ihr Auftreten zu erfahren.

3. Wellengleichung. Wir werden zunächst wieder die Lösungen der Wellengleichung in dem den ganzen Raum erfüllenden Kristall untersuchen,

ohne an unser Eigenwertproblem zu denken. Doch wollen wir uns jetzt ausschließlich mit den Lösungen mit „komplexer Wellenzahl" k befassen. Wir machen den Ansatz[1])

$$\psi = e^{-qx}\left(\alpha e^{i\frac{\pi l}{a}x} + \beta e^{-i\frac{\pi l}{a}x}\right) \qquad l > 0. \tag{15}$$

Die Bedingung $l > 0$ ist, wenn wir von dem Sonderfall $l = 0$ absehen, keine Beschränkung der Allgemeinheit. Mit (15) gehen wir in die Wellengleichung (1) ein und erhalten, wenn wir nur die Koeffizienten von $e^{\left(-q \pm \frac{i\pi l}{a}\right)x}$ ins Auge fassen, mit Rücksicht auf (5), (12):

$$\left.\begin{aligned} \left\{\left(-q + \frac{i\pi l}{a}\right)^2 + \varkappa^2 (E - V_0)\right\}\alpha - \varkappa^2 V_l \beta = 0, \\ -\varkappa^2 V_l \alpha + \left\{\left(-q - \frac{i\pi l}{a}\right)^2 + \varkappa^2 (E - V_0)\right\}\beta = 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Alle anderen Summenglieder auf der linken Seite von (1) rühren nur von jeweils einem Fourier-Koeffizienten der potentiellen Energie $V(x)$ her und werden, da wir $V(x)$ als Störung betrachten wollen, nicht beachtet. Damit α und β sich aus (16) berechnen lassen, muß die Determinante der Koeffizienten von α und β verschwinden. Das liefert die beiden Eigenwerte:

$$\varkappa^2 E = \left(\frac{\pi l}{a}\right)^2 - q^2 + \varkappa^2 V_0 \pm \sqrt{\varkappa^4 V_l^2 - 4\left(\frac{\pi l}{a}\right)^2 q^2}. \tag{17}$$

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang von E mit l und q an. Halten wir l fest und setzen, wie es unserer Näherung entspricht, voraus:

$$\varkappa^2 |V_l| \ll \left(\frac{\pi}{a}\right)^2, \tag{18}$$

so bestreicht E bei Variation von q den Bereich zwischen den beiden Werten:

$$E = \frac{1}{\varkappa^2}\left(\frac{\pi l}{a}\right)^2 + V_0 \pm V_l. \tag{19}$$

Dieser Energiebereich ist gerade ein „verbotenes Energieband"[2]). Beim Durchlaufen dieses Bandes geht q^2 von 0 über einen Maximalwert, der durch den Fourier-Koeffizienten des Potentials V_l bestimmt wird, zu Null zurück, und zwar bleibt wegen (18) immer

$$q^2 \ll \varkappa^2 |V_l|. \tag{18a}$$

---

[1]) Vgl. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys., Geiger-Scheel, Bd. XXIV/2, 2. Aufl. (im folgenden als H zitiert), S. 491 (29. 17). — [2]) Vgl. z. B. H, S. 390.

l unterscheidet die verschiedenen verbotenen Bänder. Im bisher ausgeschlossenen Falle $l = 0$ fällt die Aufspaltung in zwei Terme bei gegebenem q fort, wir haben einfach:

$$\varkappa^2 E = \varkappa^2 V_0 - q^2. \tag{20}$$

Für die Koeffizienten α und β ergibt sich, wenn man sie als konjugiert komplex und mit dem Betrage 1 annimmt, aus (16) mit Hilfe von (17):

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= e^{i\delta}, \\ \beta &= e^{-i\delta}, \end{aligned}\right\} \qquad \delta = \frac{1}{2} \arcsin \frac{\frac{2\pi l}{a} q}{\varkappa^2 V_l}. \tag{21}$$

Hierdurch ist δ bis auf Vielfache von π festgelegt. Wir haben

$$\left.\begin{aligned} &\text{bei } V_l > 0 \qquad 0 < \delta < \frac{\pi}{2}, \\ &\text{bei } V_l < 0 \qquad -\frac{\pi}{2} < \delta < 0. \end{aligned}\right\} \quad (\text{mod. } \pi) \qquad q > 0. \tag{22}$$

Bei Vorzeichenumkehr von q kehrt auch δ sein Vorzeichen um.

Die Lösung (15) der Wellengleichung können wir jetzt einfach schreiben:

$$\psi \sim e^{-qx} \cos\left(\frac{\pi l}{a} x + \delta\right). \tag{23}$$

4. Eigenwertproblem. Wir gehen zum einseitig begrenzten Kristall über (vgl. Fig. 1). Der gesuchte Oberflächenzustand ist dann für $x < 0$ bzw. $x > 0$ durch (13) bzw. (23) (mit $q > 0$) gegeben. Die Bedingung des stetigen Anschlusses von ψ'/ψ in $x = 0$ ist:

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\psi'}{\psi}\right)_a = \left(\frac{\psi'}{\psi}\right)_i \\ &(a = \text{außerhalb}, \; i = \text{innerhalb des Kristalls}) \quad \text{also} \\ &\varkappa \sqrt{|E|} = -q - \frac{\pi l}{a} \operatorname{tg} \delta. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Die rechte Seite von (24) durchläuft innerhalb eines „verbotenen Bandes" alle Werte zwischen 0 einerseits und $-\infty$ oder ∞ andererseits, je nachdem ob $V_l > 0$ oder $V_l < 0$ ist. Da die linke Seite positiv ist, läßt sich (24) für

$$V_l < 0 \tag{25}$$

erfüllen. (25) ist somit die Bedingung für die Existenz eines Oberflächenzustandes im $l$ten verbotenen Band, solange wir die Elektronen als fast frei betrachten können. In Fig. 2 ist der Verlauf beider Seiten von (24) innerhalb eines verbotenen Bandes aufgetragen. $\varkappa \sqrt{|E|}$ ist als praktisch

konstant angenommen. Als Abszissenmaßstab für $(\psi'/\psi)_i$ ist δ gewählt. $(\psi'/\psi)_i$ ist wegen (18a), (18) im wesentlichen die Tangenskurve.

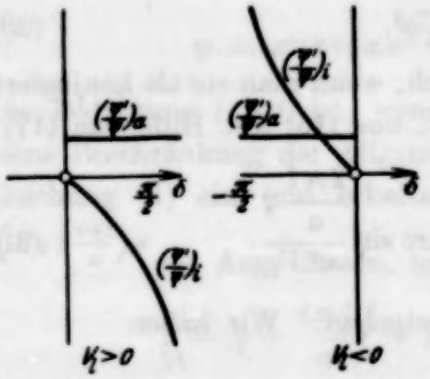


Fig. 2. Stetigkeit von ψ'/ψ am Kristallrande [zu Gleichung (24)]. ψ = Oberflächenzustand. Ordinaten: ψ'/ψ außerhalb und innerhalb des Kristalls, $(\psi'/\psi)_a$ und $(\psi'/\psi)_i$. Abszisse: Parameter δ.

Was läßt sich über das Vorzeichen der V_l sagen? Nach (11), (12) und Fourier ist:

$$V_l = \frac{1}{a}\int_0^a V(x)\, e^{-\frac{2\pi i}{a} lx}\, dx$$

$$= \frac{1}{a}\int_0^a V(x) \cos\frac{2\pi l}{a} x\, dx. \quad (26)$$

Wir können annehmen, daß die Minima von $V(x)$ in der Umgebung der Atomkerne schärfer ausgeprägt sind als die Maxima zwischen den Kernen. Wegen der Oszillationen des Kosinus wird das breite Maximum im allgemeinen herausgemittelt werden und das schmale Minimum den Ausschlag geben. Brechen wir das Metall in der Mitte zwischen zwei Atomkernen ab, legen also $x = 0$ ins Maximum von $V(x)$, wie es in Fig. 1 gezeichnet ist, so ist der Kosinus im ausschlaggebenden Punkte $x = a/2$ gleich $(-1)^l$; wir haben einen dauernden Vorzeichenwechsel von V_l mit wachsendem l. Das würde heißen: jedes zweite verbotene Band besitzt einen Oberflächenzustand.

Brechen wir den Kristall im Minimum von $V(x)$ ab, was uns allerdings weniger den wirklichen Verhältnissen zu entsprechen scheint, so bekommen die ausschlaggebenden Minima die Koordinaten $x = 0$ und $x = a$. $\cos\frac{2\pi l}{a} x$ ist in diesen Punkten immer $+1$, und wir haben nach (26) $V_l < 0$, da natürlich überall $V(x) < 0$ ist. Wir erwähnen noch, daß für $l = 0$ (24) auch gilt, sich aber nie befriedigen läßt. Unterhalb des tiefsten erlaubten Bandes liegen also keine Oberflächenzustände.

Tamm (a. a. O.) hat die Bedingungen für das Auftreten von Oberflächenzuständen beim Kronigschen Potential untersucht, worauf wir schon am Anfang der Arbeit hinwiesen. Führt man dort [Gleichung (18)] den Grenzübergang zu „fast freien" Elektronen aus ($p \to 0$ in der Bezeichnungsweise von Tamm), so ergibt sich die Unmöglichkeit von Oberflächenzuständen, entsprechend der Tatsache, daß beim Kronigschen Potential alle V_l $(l \neq 0)$ positiv sind und unsere Gleichung (25) daher nicht erfüllbar ist.

Ebenso wie die Näherung von freien Elektronen her läßt sich auch eine Näherung von gebundenen Elektronen her durchführen. Dabei ergibt sich jedoch die Größe $(\psi'/\psi)_i$ [vgl. (24)] immer als negativ, so daß ein Anschluß von ψ_i an ψ_a in diesem Grenzfalle nicht möglich ist. Wir wollen auf diese Rechnungen nicht im einzelnen eingehen und den Paragraphen mit einer Gegenüberstellung der Ergebnisse beider Näherungen abschließen.

Bei „nahezu gebundenen Elektronen", d. h. nahezu getrennten Atomen, ist für das negative Vorzeichen von ψ'/ψ im Kristall der exponentielle Abfall von ψ verantwortlich. q ist groß. Die spezielle Form der Atomeigenfunktion ψ_0 spielt keine Rolle. Bei „nahezu freien" Elektronen hingegen ist der exponentielle Abfall von ψ unwesentlich, die verbotenen Bänder sind schmal, q bleibt klein. Wegen des Wellencharakters der Eigenfunktionen des freien Elektrons sind beide Vorzeichen von ψ'/ψ etwa gleich wahrscheinlich. Da für den Anschluß von ψ an die Lösung im Vakuum ein negatives Vorzeichen von ψ'/ψ erforderlich ist, können demnach nur in den oberen verbotenen Bändern, wo die Elektronen nahezu frei sind, Oberflächenzustände vorkommen.

5. Abzählung der Elektronenzustände im Kristall. Die Zahl der Elektronenzustände eines Kristalls ist bekanntlich gleich der Zahl der Zustände, die allen Atomen des Kristalls zusammen zukommen, wenn wir uns diese isoliert denken. Das ist klar; denn wir können uns ja den Kristall durch allmähliche Annäherung zunächst weit getrennter Atome entstanden denken (Näherung von gebundenen Elektronen her), wobei sich die Anzahl der Zustände nicht ändert. Beim unendlich ausgedehnten Kristall entspricht jedem Niveau des isoliert gedachten Atoms ein erlaubtes Energieband. Im einzelnen Energieband haben wir *einen* Zustand pro Atom. Hiermit ist aber die Zahl aller *möglichen* Zustände bereits erschöpft, und die Existenz von Oberflächenzuständen scheint somit grundsätzlichen Bedenken ausgesetzt zu sein. Bei genauerem Zusehen zeigt sich jedoch, daß beim Übergang vom unbegrenzten zum begrenzten Kristall gleichzeitig mit dem Auftreten von Oberflächenzuständen Zustände der erlaubten Bänder ausfallen. Das soll im folgenden am Beispiel „nahezu freier" Elektronen durch Abzählung der Zustände eines erlaubten Bandes gezeigt werden.

Wir betrachten einen eindimensionalen beiderseitig begrenzten Kristall. Er enthalte $2n$ Atome, eine gerade Anzahl, da n ganz sein soll. Brechen wir den Kristall in der Mitte zwischen zwei Gitteratomen, also an Stellen maximaler potentieller Energie, ab (vgl. Fig. 1), so ist die Länge des Kristalls $2na$.

Größenordnungsmäßig soll gelten: (18) (nahezu freie Elektronen) und $n \gg 1$, je eine Annahme über *Art* und *Größe* des Kristalls. Wir wollen den Kristall so groß wählen, daß bei gegebener Kristall*art* ein Oberflächenzustand eines Kristallrandes bis zum anderen Rande vollkommen abgeklungen ist. Dann muß die zweite Annahme schärfer erfüllt sein als die erste. Beide fassen wir zusammen zu

$$1 \ll \frac{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2}{\varkappa^2 |V_l|} \ll n. \tag{27}$$

Wir legen $x = 0$ in die Mitte des Kristalls. Dann werden die Eigenfunktionen aus Symmetriegründen gerade oder ungerade Funktionen sein. Es gilt also für jede Eigenfunktion $\psi(x)$ eine der beiden Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\ \psi'(0) = 0, \\ &\text{b)}\ \psi(0) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Wir können uns bei unserem Eigenwertproblem auf die Betrachtung des Gebietes $x > 0$ beschränken, wenn wir (28) als Randbedingung für $x = 0$ benutzen.

Wir betrachten die Wellengleichung im Kristallinnern ($0 < x < na$) für den Sonderfall, daß die Energie E innerhalb eines erlaubten Bandes und zwar im Randgebiet des Bandes liegt. Für die Lösung der Wellengleichung machen wir den Ansatz[1])

$$\psi_1 = e^{iqx}\left(\alpha e^{\frac{i\pi l}{a}x} + \beta e^{-\frac{i\pi l}{a}x}\right), \tag{29}$$

wobei q und l positiv reell sind. Außerdem gelte

$$q \ll \frac{\pi}{a}. \tag{30}$$

Die zu ψ gehörige Wellenzahl ist dann $k = q + \frac{\pi l}{a}$ oder $k = q - \frac{\pi l}{a}$.

(29) unterscheidet sich von (15) nur dadurch, daß $-q$ durch iq ersetzt ist. Nehmen wir dieselbe Änderung auch in den folgenden Gleichungen von *3* vor, so können wir den Hauptteil der Störungsrechnung übernehmen. Die erste Gleichung (16) lautet dann:

$$\left\{-\left(q + \frac{\pi l}{a}\right)^2 + \varkappa^2 (E - V_0)\right\}\alpha - \varkappa^2 V_l \beta = 0 \tag{31}$$

und (17):

$$\varkappa^2 E = \left(\frac{\pi l}{a}\right)^2 + q^2 + \varkappa^2 V_0 \pm \sqrt{\varkappa^4 V_l^2 + 4\left(\frac{\pi l}{a}\right)^2 q^2}. \tag{32}$$

[1]) Vgl. H (11. 12).

Die Energiewerte (32) liegen alle in der Nähe eines verbotenen Bandes. Zu jedem q erhalten wir je einen Term beiderseits des verbotenen Bandes, einen „oberen" und einen „unteren" Term. Nach dem Vorzeichen von V_l und danach, ob es sich um einen „oberen" oder „unteren" Term handelt, unterscheiden wir im ganzen vier Fälle. Für jeden dieser Fälle berechnen wir aus (31), (32) α und β. Die Normierung legen wir willkürlich durch

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \tag{33}$$

fest.

Es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{I. } V_l > 0, \text{ oberer Term} \\
&\qquad \alpha = \sqrt{\frac{1+\gamma}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{1-\gamma}{2}}, \\
&\text{II. } V_l > 0, \text{ unterer Term} \\
&\qquad \alpha = -\sqrt{\frac{1-\gamma}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{1+\gamma}{2}}, \\
&\text{III. } V_l < 0, \text{ oberer Term}^{1}) \\
&\qquad \alpha = -\sqrt{\frac{1+\gamma}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{1-\gamma}{2}}, \\
&\text{IV. } V_l < 0, \text{ unterer Term} \\
&\qquad \alpha = \sqrt{\frac{1-\gamma}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{1+\gamma}{2}}
\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

mit

$$\gamma = \frac{2 \cdot \frac{\pi l}{a} \cdot q}{\sqrt{\varkappa^4 V_l^2 + 4\left(\frac{\pi l}{a}\right)^2 q^2}}. \tag{35}$$

Zur selben Energie wie ψ_1 gehört

$$\psi_2 = \psi_1^* = e^{-iqx}\left(\alpha e^{-\frac{i\pi l}{a}x} + \beta e^{\frac{i\pi l}{a}x}\right). \tag{36}$$

Für das Vakuum, $x > na$, können wir die Eigenfunktion sofort angeben:

$$\psi = e^{-\varkappa\sqrt{|E|}\,x}, \quad \frac{\psi'}{\psi} = -\varkappa\sqrt{|E|}. \tag{37}$$

Zu einem E gibt es *nur eine* Eigenfunktion, und diese muß daher auch im Innern des Kristalls reell sein.

---

[1]) Die Fälle III und IV stimmen mit H (11. 14) überein.

Aus ψ_1 und ψ_2 läßt sich die allgemeinste reelle Lösung der Wellengleichung im Kristallinnern aufbauen:

$$\psi = \tfrac{1}{2}\left(e^{i\delta}\psi_1 + e^{-i\delta}\psi_2\right)$$
$$= \alpha\cos\left[\left(\frac{\pi l}{a}+q\right)x+\delta\right]+\beta\cos\left[\left(\frac{\pi l}{a}-q\right)x-\delta\right]. \tag{38}$$

Im Ausdruck (38) für ψ treten noch zwei Parameter auf, die wir durch zwei Randbedingungen festzulegen haben. Die beiden Parameter sind q und δ oder mit Rücksicht auf (32) E und δ, die Energie und eine Phasenkonstante. α und β hängen über (34), (35) mit q bzw. E zusammen.

Die erste Randbedingung, Gleichung (28), liefert:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a) } \delta = 0 \ (\text{mod.}\,\pi) && \psi = \alpha\cos\left(\frac{\pi l}{a}+q\right)x+\beta\cos\left(\frac{\pi l}{a}-q\right)x,\\ &\text{b) } \delta = \frac{\pi}{2} \ (\text{mod.}\,\pi) && \psi = -\alpha\sin\left(\frac{\pi l}{a}+q\right)x+\beta\sin\left(\frac{\pi l}{a}-q\right)x. \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Hieraus ergibt sich

$$\psi(na) = \begin{cases} \text{a)} & (\alpha+\beta)(-1)^{ln}\cos q\,n\,a,\\ \text{b)} & -(\alpha+\beta)(-1)^{ln}\sin q\,n\,a \end{cases} \tag{40}$$

und

$$\psi'(na) = \left\{\begin{aligned} &\text{a) } -(\alpha-\beta)\,\frac{\pi l}{a}\,(-1)^{ln}\sin q\,n\,a,\\ &\text{b) } -(\alpha-\beta)\,\frac{\pi l}{a}\,(-1)^{ln}\cos q\,n\,a. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

In (41) haben wir gemäß (30) q gegen $\pi l/a$ vernachlässigt.

Die zweite Randbedingung „stetiger Anschluß von ψ'/ψ in $x = na$" liefert nach (39), (40) und (41) zur Bestimmung von q bzw. E:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a) } -\frac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\cdot\frac{\pi l}{a}\cdot\operatorname{tg} q\,n\,a,\\ &\text{b) } \frac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\cdot\frac{\pi l}{a}\cdot\operatorname{ctg} q\,n\,a \end{aligned}\right\} = -\varkappa\sqrt{|E|}. \tag{42}$$

Wir untersuchen die Abhängigkeit des Bruches $B = \dfrac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}$ von q in den vier Fällen (34) und haben

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } q \ll \frac{\varkappa^2|V_l|}{\frac{\pi l}{a}} && \text{I. } B \sim \frac{\gamma}{2}\\ & && \text{II. } B \sim -\frac{2}{\gamma}\\ &\gamma \sim \frac{2\frac{\pi l}{a}}{\varkappa^2|V_l|}\cdot q \ll 1 && \text{III. } B \sim \frac{2}{\gamma}\\ & && \text{IV. } B \sim -\frac{\gamma}{2} \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

und für

$$q \gg \frac{\varkappa^2 |V_l|}{\frac{\pi l}{a}} \cdot \gamma \sim 1$$

$$\begin{array}{ll} \text{I. } B \sim 1, & \text{II. } B \sim -1, \\ \text{III. } B \sim 1, & \text{IV. } B \sim -1. \end{array} \tag{44}$$

In den Fig. 3a und b sind beide Seiten (42) als Funktionen von q für die acht verschiedenen Fälle (a, b; I bis IV) aufgetragen. Die rechte Seite von (42) ist die Parallele zur q-Achse $-\varkappa\sqrt{|E|}$. Für nicht zu kleine q liefert die linke Seite, abgesehen vom Vorzeichen und von einem konstanten

Fig. 3. Stetigkeit von ψ'/ψ am Kristallrande [zu Gleichung (42)]. ψ = gewöhnlicher Elektronenzustand, *kein Oberflächenzustand*. Ordinaten: ψ'/ψ außerhalb (die Horizontalen) und innerhalb (die gekrümmten Kurven) des Kristalls. Abszisse: q, läuft in der Figur von 0 bis π/na.

Faktor, im Falle a eine Tangenskurve und im Falle b eine Kotangenskurve. In jedem Intervall $\Delta q = \pi/na$ erfolgt ein Schnitt der Kurve mit der Geraden $-\varkappa\sqrt{|E|}$. Im ganzen Energieband von der Breite $\Delta q = \pi a$ haben wir also n mögliche Werte für q, d. h. das Band besitzt n gerade Eigenfunktionen (Fall a) und n ungerade (Fall b). Die Gesamtzahl der Zustände $2n$ ist gleich der Zahl der Atome des Kristalls. Für kleine q ist die Tangens- (bzw. Kotangens-) Kurve in Fig. 3 deformiert, und zwar derart, daß in den beiden Fällen a III und b IV im Intervall $0 < q < \frac{\pi}{an}$ der Wert $-\varkappa\sqrt{|E|}$ nicht angenommen wird. Man beachte, daß n sehr groß ist, also q im angegebenen Intervall sehr klein.

Auf diese Weise fallen zwei Eigenfunktionen aus, und zwar eine gerade am oberen Rand und eine ungerade am unteren. Voraussetzung hierfür ist, daß Fall III oder IV wirklich vorliegt, d. h. $V_l < 0$ ist. Das ist aber gerade die Bedingung für das Auftreten von Oberflächenzuständen [vgl. (25)]. An die Stelle der beiden ausgefallenen Zustände treten zwei Oberflächenzustände, an jeder der beiden Oberflächen ($x = \pm na$) einer. In entsprechender Weise ließe sich der Fall einer ungeraden Anzahl von Atomen im Kristall behandeln.

Läßt man einen Kristall durch allmähliches Zusammenrücken anfangs weit getrennter Atome entstehen, so „tritt" jeder Oberflächenzustand bei einer gewissen Annäherung der Atome aus einem erlaubten Bande „heraus".

II. Der dreidimensionale Fall.

Wir kommen zur Behandlung des dreidimensionalen Kristalls. Dabei wollen wir uns auf den Fall des kubischen Gitters beschränken. Wir gehen wie im eindimensionalen Falle in zwei Schritten vor.

6. Erster Schritt. Die Lösungen der Wellengleichung. Im Kristallinnern sei die potentielle Energie des Elektrons die periodische Funktion $V(\mathfrak{r})$, die in allen drei Achsenrichtungen die Periode a besitze. Dann lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$\Delta\psi + \varkappa^2 (E - V(\mathfrak{r}))\,\psi = 0 \quad \varkappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}. \tag{45}$$

Wir fragen nach den Lösungen dieser Differentialgleichung. Es liegt nahe, in Analogie zu *1.* die Lösung ψ in der Form anzusetzen:

$$\psi = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} \cdot u(\mathfrak{r}), \tag{46}$$

wobei $\mathfrak{k}$ eine vektorielle „Wellenzahl" mit den komplexen Komponenten k_x, k_y, k_z sei und $u(\mathfrak{r})$ dieselbe Periodizität wie $V(\mathfrak{r})$ besitze. Die bekannten Eigenfunktionen der Metallelektronen sind dann ein Sonderfall von (46): k_x, k_y, k_z sind reell.

Wir übertragen nun die Rechnungen von *1.* auf den dreidimensionalen Fall, um zu einem Zusammenhang zwischen E und $\mathfrak{k}$ zu gelangen. Die Rechnungen verlaufen ähnlich wie im eindimensionalen Fall. Wir geben sie hauptsächlich deswegen an, weil wir aus ihnen einen Einblick in die Mannigfaltigkeit und Systematik der Lösungen von (45) gewinnen können.

Wir entwickeln V und u nach Fourier:

$$\left.\begin{aligned} V &= \sum_{\mathfrak{n}} V_{\mathfrak{n}}\, e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}, \\ u &= \sum_{\mathfrak{n}} a_{\mathfrak{n}}\, e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}. \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

$\mathfrak{n}$ ist die vektorielle Zusammenfassung des Tripels ganzer Zahlen l, m, n. Einführen des Ansatzes (46) in (45) und Nullsetzen der einzelnen Fourier-Koeffizienten der linken Seite liefert das Gleichungssystem:

$$\left[-\left(\mathfrak{k} + \frac{2\pi}{a}\mathfrak{n}\right)^2 + \varkappa^2 (E - V_{000})\right] a_{\mathfrak{n}} - \varkappa^2 \sum_{\mathfrak{n}' \neq \mathfrak{n}} V_{\mathfrak{n}-\mathfrak{n}'}\, a_{\mathfrak{n}'} = 0. \tag{48}$$

Um aus (48) die $a_\mathfrak{n}$ berechnen zu können, muß die Determinante der Koeffizienten der $a_\mathfrak{n}$ verschwinden. Das ergibt die gewünschte Beziehung zwischen E und $\mathfrak{k}$. Die Koeffizienten $D_{\mathfrak{n}'\mathfrak{n}''}$ der Determinante sind

$$D_{\mathfrak{n}'\mathfrak{n}'} = -\left(\mathfrak{k} + \frac{2\pi}{a}\mathfrak{n}'\right)^2 + \varkappa^2 (E - V_{000})$$

und

$$D_{\mathfrak{n}'\mathfrak{n}''} = -\varkappa^2 V_{\mathfrak{n}'-\mathfrak{n}''} \quad \text{für} \quad \mathfrak{n}' \neq \mathfrak{n}''.$$

Es sei Ω (vgl. S. 719) die Zahl der Werte, die die einzelne Komponente von $\mathfrak{n}$ durchläuft. Dann kann $\mathfrak{n}$ selbst Ω^3 verschiedene Werte annehmen, und die Determinante ist Ω^3-reihig. Da k_x, k_y und k_z in den Diagonalelementen quadratisch auftreten, ist die Determinante vom Grade $2\Omega^3$ in k_x, k_y und k_z. Geben wir also E, k_x und k_y vor, so liefert unsere Beziehung zwischen E und $\mathfrak{k}$ $2\Omega^3$ *Werte für* k_z. Unter diesen gibt es Gruppen von je Ω Werten k_z, die sich untereinander nur um Vielfache von $2\pi/a$ unterscheiden und alle zur selben Lösung ψ führen. Das läßt sich in analoger Weise sehen wie in *1*. Wir erhalten demnach im ganzen nur $2\Omega^2$ *verschiedene Lösungen* ψ.

Als Beispiel betrachten wir die Wellengleichung des freien Elektrons. In (45) haben wir dann $V(\mathfrak{r}) = 0$ zu setzen, und (46) können wir spezialisieren zu

$$\psi(\mathfrak{r}) = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} \cdot e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathfrak{n}, \mathfrak{r})} \tag{49}$$

$$\mathfrak{n} = (l, m, n).$$

Die Beziehung zwischen E und $\mathfrak{k}$ lautet jetzt:

$$\varkappa^2 E = \left(\mathfrak{k} + \frac{2\pi}{a}\mathfrak{n}\right)^2 = \left(k_x + \frac{2\pi}{a} l\right)^2 + \left(k_y + \frac{2\pi}{a} m\right)^2 + \left(k_z + \frac{2\pi}{a} n\right)^2. \tag{50}$$

Wir nehmen wieder an, von einer Lösung (49) seien uns E, k_x und k_y bekannt. Dann können wir aus (50) die möglichen Werte von k_z entnehmen:

$$k_z + \frac{2\pi}{a} n = \left(\varkappa^2 E - \left(k_x + \frac{2\pi}{a} l\right)^2 - \left(k_y + \frac{2\pi}{a} m\right)^2\right)^{1/2}. \tag{51}$$

Es ergeben sich $2\Omega^3$ *Werte für* k_z; denn l, m, n können je Ω Werte annehmen, und die Potenz mit dem Exponenten $\frac{1}{2}$ ist zweideutig. In (61) kommt k_z in der Verbindung $k_z + 2\pi n/a$ vor. Dieser Ausdruck kann *nur* $2\Omega^2$ *verschiedene Werte* annehmen, da er nach (51) nur von l und m abhängt und nicht von n. Es gibt daher $2\Omega^2$ *verschiedene Lösungen* ψ zu vorgegebenem E, k_x und k_y. Wir haben unser allgemeines Ergebnis in einem Sonderfalle bestätigt.

Allgemein bemerken wir noch: Ist k_z einer der möglichen Werte, die zu E, k_x, k_y gehören, so gehört aus Symmetriegründen auch $-k_z$ dazu. Ist k_z im besonderen reell, so haben die beiden zu k_z und $-k_z$ gehörenden Lösungen den Charakter zweier längs der z-Achse fortschreitender Wellen mit entgegengesetzter Fortschreitungsrichtung. Ist k_z wesentlich komplex, so steigt eine der beiden Lösungen in Richtung der z-Achse exponentiell an, die andere fällt exponentiell ab.

Die eben durchgeführten Überlegungen mögen auf den ersten Blick etwas unnötig umständlich erscheinen. Vor allem mag es stören, daß die drei Wellenzahlkomponenten nicht gleichwertig behandelt werden. Gerade das wird sich aber als nützliche Vorbereitung für das folgende erweisen.

7. *Zweiter Schritt. Die Lösung des Eigenwertproblems.* Wir betrachten jetzt den einseitig begrenzten Kristall. Die x-y-Ebene sei Kristalloberfläche. Für $z > 0$ herrsche das Metallpotential $V(\mathfrak{r})$, für $z < 0$ sei das Potential Null. Hierdurch ist die Differentialgleichung unseres Problems festgelegt. Als Randbedingungen haben wir einmal Stetigkeit von ψ und $\partial\psi/\partial z$ in der Ebene $z = 0$ zu verlangen und außerdem Endlichkeit von ψ im ganzen Raum. Da wir uns von vornherein auf Oberflächenzustände beschränken wollen, fordern wir noch

$$\psi \to 0 \text{ für } z \to \infty \text{ und } z \to -\infty.$$

Zum Aufbau der Eigenfunktion kommen für $z > 0$ und $z < 0$ wegen der geforderten Endlichkeit nur Lösungen der Wellengleichung mit reellem k_x und k_y in Betracht, und zwar wollen wir nur solche Lösungen verwenden, die zu einem festen Wertepaar k_x, k_y gehören (und natürlich zur selben Energie E).

1. $z > 0$. Im Kristallinnern gibt es $2\Omega^2$ solche Lösungen. Wir wollen noch annehmen, daß keiner der zugehörigen k_z-Werte reell sei. Das Wertetripel E, k_x, k_y soll also so gewählt sein, daß es keinen „gewöhnlichen" Elektronenzustand mit den Wellenzahlkomponenten k_x, k_y und der Energie E gibt. Dann haben wir Ω^2 in der z-Richtung exponentiell ansteigende und Ω^2 exponentiell fallende Lösungen. Nur die letzteren genügen der Randbedingung für $z \to +\infty$. Wir bezeichnen sie mit $\psi_{\lambda\mu}(x, y, z)$, wobei die Indizes λ und μ zur Unterscheidung der Ω^2 Lösungen dienen sollen und jeder Ω verschiedene Werte, nämlich alle ganzen Zahlen, durchlaufen soll. Wir entwickeln $\psi_{\lambda\mu}$ bezüglich der Koordinaten x und y nach Fourier:

$$\psi_{\lambda\mu}(x, y, z) = \sum_l \sum_m v_{l\,m}^{\lambda\,\mu}(z)\, e^{i\left[\left(k_x + \frac{2\pi l}{a}\right)x + \left(k_y + \frac{2\pi m}{a}\right)y\right]}. \qquad (52)$$

2. $z < 0$. Das Vakuum können wir mathematisch als — allerdings trivialen — Sonderfall eines Kristallgitters auffassen. Wir haben also ganz entsprechende Verhältnisse wie für $z > 0$. Da unser Elektron an das Metall gebunden sein soll, setzen wir $E < 0$ voraus. Dann kann es keine ebenen Wellen als Lösungen geben und die unter 1. gemachte Voraussetzung, daß bei reell vorgegebenem k_x und k_y kein zugehöriges k_z reell ist, ist von selbst erfüllt. Wir wählen jetzt die Ω^2 Lösungen aus, die mit wachsendem z ansteigen und für $z \to -\infty$ gegen 0 gehen. Sie seien $\varphi_{lm}(x, y, z)$. Die Indizes dienen wieder zur Unterscheidung der verschiedenen Lösungen. $\varphi_{lm}(x, y, z)$ kann ich schreiben:

$$\varphi_{lm}(x, y, z) = w_{lm}(z)\, e^{i\left[\left(k_x + \frac{2\pi l}{a}\right)x + \left(k_y + \frac{2\pi m}{a}\right)y\right]}. \tag{53}$$

Es sind die Lösungen (49) mit (51), bei denen $i(k_z + 2\pi n/a)$ positiv reell ist. $w_{lm}(z)$ ist also eine mit z wachsende Exponentialfunktion mit reellem Exponenten.

Wir bauen nun unsere gesuchte Eigenfunktion, die wir ψ für $z > 0$ und φ für $z < 0$ nennen, aus den $\psi_{\lambda\mu}$ bzw. φ_{lm} auf:

$$\left.\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \sum_{\lambda} \sum_{\mu} a_{\lambda\mu} \cdot \psi_{\lambda\mu}(x, y, z) \\ \varphi(x, y, z) &= \sum_{l} \sum_{m} b_{lm} \cdot \varphi_{lm}(x, y, z). \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Die einzigen Randbedingungen, die wir noch erfüllen müssen, lauten:

$$\left.\begin{aligned} \psi(x, y, 0) &= \varphi(x, y, 0), \\ \frac{\partial}{\partial z}\psi(x, y, z)\Big|_{z=0} &= \frac{\partial}{\partial z}\varphi(x, y, z)\Big|_{z=0}. \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Verwenden wir die Gleichungen (54), (52) und (53), so wird aus (55)

$$\sum_{\lambda\mu} a_{\lambda\mu} \sum_{lm} v_{lm}^{\lambda\mu}(0)\, e^{i\left[\left(k_x + \frac{2\pi l}{a}\right)x + \left(k_y + \frac{2\pi m}{a}\right)y\right]}$$
$$= \sum_{lm} b_{lm} w_{lm}(0)\, e^{i\left[\left(k_x + \frac{2\pi l}{a}\right)x + \left(k_y + \frac{2\pi m}{a}\right)y\right]} \tag{56}$$

und eine zweite Gleichung, in der statt $v(0)$ und $w(0)$ die Ableitungen $v'(0)$ und $w'(0)$ stehen. Gleichsetzung der Fourier-Koeffizienten auf beiden Seiten der zwei Gleichungen liefert, wenn wir statt $v(0)$ einfach v usw. schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{\lambda\mu} a_{\lambda\mu} v_{lm}^{\lambda\mu} &= b_{lm} w_{lm}, \\ \sum_{\lambda\mu} a_{\lambda\mu} v_{lm}^{\lambda\mu'} &= b_{lm} w'_{lm}. \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Multiplikation der oberen Gleichung mit w'_{lm}, der unteren mit w_{lm} und Subtraktion gibt:

$$\sum_{\lambda\mu} a_{\lambda\mu}\left(v_{lm}^{\lambda\mu} w'_{lm} - v_{lm}^{\lambda\mu'} w_{lm}\right) = 0. \tag{58}$$

Schreiben wir statt dessen unter Einführung einer neuen Abkürzung

$$\sum_{\mu} a_{\lambda\mu} A_{lm}^{\lambda\mu} = 0, \tag{59}$$

so haben wir das Verschwinden der Ω^2-reihigen Determinante $|A_{lm}^{\lambda\mu}|$ zu verlangen, damit sich die $a_{\lambda\mu}$ berechnen lassen:

$$|A_{lm}^{\lambda\mu}| = 0. \tag{60}$$

Sind die $a_{\lambda\mu}$ bekannt, so können wir die b_{lm} aus einer der Gleichungen (57) entnehmen.

Die Funktionen $v_{lm}^{\lambda\mu}(z)$ und $w_{lm}(z)$, damit auch $v_{lm}^{\lambda\mu}(0)$, $v_{lm}^{\lambda\mu'}(0)$, $w_{lm}(0)$ und $w'_{lm}(0)$, und schließlich $A_{lm}^{\lambda\mu}$ hängen von den vorgegebenen Größen k_x, k_y und E ab. Wir können (60) als Bestimmungsgleichung für E auffassen, und erhalten so bei festgehaltenem k_x, k_y ein diskretes Eigenwertspektrum.

Wir nennen das Spektrum *aller* Terme bei festgehaltenem k_x, k_y ein *Teilspektrum* und können dann sagen, daß ein *Teilspektrum* dasselbe Bild bietet *wie* das Eigenwertspektrum *beim eindimensionalen Kristall*: Abwechselnd erlaubte und verbotene Bänder, innerhalb der verbotenen Bänder können diskrete Oberflächenterme auftreten (hierzu Fig. 4). Daß beim Teilspektrum Oberflächenterme nicht in erlaubten Bändern vorkommen können, geht daraus hervor, daß wir unter 1. ausdrücklich die Annahme benutzt haben, daß keiner der möglichen k_z-Werte reell ist. Halten wir k_x, k_y nicht mehr fest, betrachten also das gesamte Energiespektrum, so können *zum gleichen E gewöhnliche Zustände und Oberflächenzustände* gehören. Auch wird das *Spektrum der Oberflächenterme nicht* mehr *diskret* sein, sondern aus kontinuierlichen Bereichen bestehen, da k_x und k_y kontinuierlich variiert werden können. Während bei den gewöhnlichen Elektroneneigenfunktionen im Metall alle drei Wellenzahlkomponenten unabhängige, kontinuierlich veränderliche Parameter sind, haben wir bei den Oberflächeneigenfunktionen nur noch zwei solche Parameter. Hierdurch ist die Mannigfaltigkeit beider Arten von Zuständen gekennzeichnet.

Fig. 4. Energiespektrum der Metallelektronen, und zwar entweder a) Gesamtspektrum im eindimensionalen oder b) Teilspektrum im dreidimensionalen Falle. Schraffiert = erlaubte Bänder, O = Oberflächenzustand.

Im folgenden wollen wir die beiden Arten von Zuständen als Oberflächenwellen (abgekürzt „OW.") und Raumwellen („RW.") bezeichnen. Eine OW. ist im Kristallinnern nach (54) und (46) aus Funktionen der Form

$$e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} \cdot u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) \tag{61}$$

aufgebaut. Alle vorkommenden $\mathfrak{k}$ haben das gleiche reelle k_x und k_y, aber verschiedenes komplexes k_z. Bei den Rechnungen des folgenden Abschnitts III werden wir aus Gründen der Einfachheit *jede OW. durch einen einzigen ihrer Bestandteile* (61) *ersetzen.*

III. Elektrische Leitfähigkeit der Oberflächenwellen.

Als Anwendung der bisherigen Betrachtungen soll der Einfluß der OW. auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht werden. Es wird sich dabei herausstellen, daß der Einfluß unbedeutend ist. Die Rechnungen bieten in der Methode nichts Neues gegenüber den entsprechenden Rechnungen für die RW.[1]). Wir werden aber aus ihnen gewisse Einblicke in das Verhalten der Oberflächenelektronen, insbesondere ihre Wechselwirkung mit dem Metallgitter, gewinnen, die gegebenenfalls für andere Fragen der Metalltheorie von Nutzen sein können. Auf die enge Analogie unserer Rechnungen zu denen von Bloch werden wir im folgenden nur gelegentlich hinweisen.

8. Größenordnungsmäßige Verhältnisse. Die analytische Form der vereinfachten (vgl. das Ende von 7.) OW. im Kristallinnern schreiben wir, indem wir $k_z = \lambda + i\mu$ setzen:

$$\psi(\mathfrak{r}) = e^{i(k_x x + k_y y + \lambda z) - \mu z} u(\mathfrak{r}), \tag{62}$$

λ und μ sollen reell sein, μ außerdem positiv. k_x und k_y sind ausschlaggebend für den Strom der OW. längs der Metalloberfläche, μ für den Abfall der Ladungsdichte nach innen, also für die Zahl der Atomschichten, die von der OW. durchsetzt werden. Wir fragen nach der Größenordnung von k_x, k_y und μ. Als geeigneten Vergleichsmaßstab von der Dimension einer Wellenzahl verwenden wir π/a, wobei a die Gitterkonstante ist. Der Wertebereich, den k_x und k_y bestreichen, ist größenordnungsmäßig direkt durch die Größenverhältnisse des Kristallgitters bestimmt. Nehmen wir k_x und k_y z. B. als „reduzierte" Ausbreitungsvektoren an, so bewegen sie sich zwischen $-\pi/a$ und π/a. Für ihre Größenordnung folgt also:

$$k_x, k_y \sim \frac{\pi}{a}. \tag{63}$$

---

[1]) F. Bloch, a. a. O.; H, § 34, 35 u. 37.

Wir kommen zur Größe μ. $\mu \gg \pi/a$ würde bedeuten, daß die OW. nach dem Metallinnern rasch abfällt und nur einen kleinen Bruchteil einer Atomschicht durchsetzt. Das Vorzeichen der partiellen Ableitung $\partial\psi/\partial z$ am Metallrande wäre dann allein durch den starken exponentiellen Abfall $e^{-\mu z}$, demgegenüber die periodischen Schwankungen von $e^{i\lambda z} \cdot u(\mathfrak{r})$ nicht ins Gewicht fallen, bestimmt und daher negativ. Somit wäre ein Auftreten von OW. nicht möglich, wie man unmittelbar einsieht, wenn man sich die Form der OW. im Vakuum vor Augen hält. Der stetige Anschluß läßt sich nicht erreichen (vgl. auch den letzten Absatz von *4.*). Die Möglichkeit $\mu \gg \pi/a$ scheidet also aus. Die andere Möglichkeit $\mu \ll \pi/a$ würde bedeuten, daß die OW. sehr viele Atomschichten umfaßt. Die Stärke des Abfalls ist, wie man z. B. aus *3.* sieht, durch die Größe eines Fourier-Koeffizienten des Potentials V bestimmt. Sollte $\mu \ll \pi/a$ sein, so müßte der maßgebliche Fourier-Koeffizient klein sein, d. h. klein gegen eine für das Metall charakteristische Energie, etwa $(\pi/\varkappa a)^2$ oder die Breite eines Energiebandes. Das ist aber in wirklichen Metallen nicht der Fall[1]). Wir müssen also annehmen:

$$\mu \sim \frac{\pi}{a},$$

d. h. die OW. durchsetzt größenordnungsmäßig etwa eine Atomschicht.

9. Der Stoß eines Oberflächenelektrons mit dem Gitter. Aus der allgemeinen Form (62) der OW. sieht man, daß die einzelne OW. einen Strom längs der Metalloberfläche transportiert. Im Gleichgewicht liefert die Gesamtheit der OW. jedoch keinen Strom. Erst durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird das Gleichgewicht gestört, und es entsteht ein Strom. Stöße der Elektronen mit dem Metallgitter sorgen dafür, daß sich wieder ein Gleichgewicht einstellt und sich eine endliche Leitfähigkeit ergibt. Zur Behandlung des Stoßes von Elektron und Metallgitter brauchen wir die Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit dem Gitter, deren Matrixelement wir zu bilden haben. Gegenüber den Rechnungen mit RW. tritt nur insofern eine Änderung ein, als wir andere Elektroneneigenfunktionen zu verwenden haben. An den Zuständen des Gitters ändert sich nichts. Wir wollen daher nur den Teil der Wechselwirkungsenergie betrachten, der die Elektronenkoordinate $\mathfrak{r}$ enthält. Er hat die Form:

$$e^{\pm i(\mathfrak{q}\,\mathfrak{r})}\,\mathrm{grad}\,V(\mathfrak{r}). \qquad (64)$$

Das obere Vorzeichen gilt, wenn es sich um einen Absorptionsprozeß handelt, das unsere bei einem Emissionsprozeß. Wir wollen mit dem oberen Vor-

[1]) Vgl. H; § 11, g.

zeichen weiter rechnen. $\mathfrak{q}$ ist die Wellenzahl der harmonischen Gitterwelle, die beim Stoß mit dem Elektron in Wechselwirkung tritt. $V(\mathfrak{r})$ ist das Metallpotential. Die beiden Oberflächenzustände, zwischen denen der Übergang stattfinden soll, seien $\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})$ und $\psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r})$. Unter Benutzung von (61) bilden wir das Matrixelement von (64):

$$\int \psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})\, e^{i(\mathfrak{q}\,\mathfrak{r})}\, \mathrm{grad}\, V(\mathfrak{r})\, \psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r})\, \mathrm{d}\mathfrak{r} = \int u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})\, e^{i(\mathfrak{k}+\mathfrak{q}-\mathfrak{k}'^{*},\,\mathfrak{r})}\, \mathrm{grad}\, V\, u^{*}_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r})\, \mathrm{d}\mathfrak{r}. \quad (65)$$

Der Integrand ist eine in x- und y-Richtung oszillierende Funktion $e^{i(\mathfrak{k}+\mathfrak{q}-\mathfrak{k}'^{*},\,\mathfrak{r})}$ mit einer Amplitude $u_{\mathfrak{k}}\,\mathrm{grad}\, V u^{*}_{\mathfrak{k}'}$, die mit der Periode des Metallpotentials schwankt. Das Integral ist nur dann von 0 verschieden, wenn die Interferenzbedingungen

$$\left.\begin{aligned} k_x + q_x &= k'_x, \\ k_y + q_y &= k'_y \end{aligned}\right\} \quad (66)$$

erfüllt sind.

Eine entsprechende Bedingung für k_z, k'_z besteht nicht, weil k_z und k'_z komplex sind mit gleichem Vorzeichen des Imaginärteils.

Unser Ergebnis ist: Beim Gitterstoß von Oberflächenelektronen gibt es nur eine *Auswahlregel für* die *tangentiale* (parallel zur Metalloberfläche liegende) Komponente der *Wellenzahl*. Daß für die z-Komponente der Wellenzahl keine Interferenzbedingung gilt, hat anschaulich seinen Grund darin, daß sich einer gedämpften Welle, wie sie die OW. als Funktion von z darstellt, keine scharfe Wellenlänge zuordnen läßt.

Wir haben bisher nur Übergänge zwischen zwei OW. ins Auge gefaßt. Es fehlt noch der Übergang zwischen OW. und RW. Wir sehen aber ohne weiteres ein, daß in diesem Falle wieder nur die „tangentiale Interferenzbedingung" gelten wird; denn es genügt schon, wenn *einer* der beiden beteiligten Zustände keine definierte Wellenlänge in normaler Richtung (z-Richtung) hat, um das Bestehen einer „normalen Interferenzbedingung" auszuschließen.

10. Die Einstellung des Gleichgewichts der Oberflächenwellen. Wir sahen schon im vorigen Abschnitt, daß es zwei Arten von Stößen eines Oberflächenelektrons mit dem Gitter gibt. 1. kann das Elektron beim Stoß in einen *anderen Oberflächenzustand* übergehen, 2. in einen *Raumzustand*. Beide Arten Stöße sorgen dafür, daß sich eine Gleichgewichtsverteilung der OW. ausbildet. Wir wollen nun zeigen, daß in einem Sonderfalle, nämlich wenn die Temperatur T klein gegen die Debye-Temperatur Θ ist, nur Stöße der ersten Art häufig sind.

Ist $T \ll \Theta$, so sind nur lange Gitterwellen ($q \ll \pi/a$) in merklicher Zahl angeregt, während die kurzen Gitterwellen ($q \sim \pi/a$) eingefroren sind. Ein Elektron befinde sich in einem Oberflächenzustand, der durch E, k_x, k_y gekennzeichnet ist. Durch Stoß gehe das Elektron in einen Zustand E', k'_x, k'_y über. Dabei sind die Auswahlregeln (66) erfüllt. Da q klein ist, weichen k'_x, k'_x nur wenig von k_x, k_y ab. Daher werden auch die beiden zu k_x, k_y und k'_x, k'_y gehörigen Teilspektren nur wenig voneinander abweichen. Sie sind in Fig. 5 dargestellt. Die Breite der Bänder in diesen Energiespektren, ebenso der Abstand eines Oberflächenterms vom benachbarten erlaubten Band, ist groß gegenüber der Termverschiebung zwischen beiden Spektren. Die Energiequanten, die das Gitter beim Stoß dem Elektron zur Verfügung stellen kann, sind aber klein, so daß ein Übergang aus der OW. E, k_x, k_y in eine RW. nicht möglich ist, sondern nur ein Übergang in eine andere OW., deren Energie nur wenig von E abweicht. Um das Gleichgewicht der OW. bei tiefer Temperatur zu untersuchen, brauchen wir also die RW. gar nicht zu berücksichtigen, was die Rechnungen sehr vereinfacht. Auf diesen Sonderfall wollen wir uns daher im folgenden beschränken.

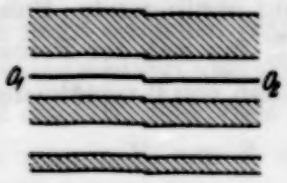


Fig. 5. Zwei Teilspektren mit nur wenig verschiedenen Tangential-Wellenzahlen: k_x, k_y und k'_x, k'_y (vgl. *Abschnitt 10*). Der Energieumsatz beim Übergang zwischen O_1 und O_2 ist geringer als beim Übergang zwischen O_1 und einem erlaubten Band.

Wir kennzeichnen eine OW. im folgenden statt durch das komplexe $\mathfrak{k} = (k_x, k_y, k_z)$ durch die tangentiale Komponente $\mathfrak{K} = (k_x, k_y, 0)$ von $\mathfrak{k}$, die den Vorzug hat, reell zu sein. $\mathfrak{K}$ genügt zur Festlegung einer OW., da die OW. eine nur zweidimensionale Mannigfaltigkeit bilden. Ebenso werden wir die Tangentialkomponente der Gitterwellenzahl $\mathfrak{q}$ mit $\mathfrak{Q}$ bezeichnen. Die Auswahlregel (66) für Absorption und die entsprechende für Emission lauten dann zusammengefaßt einfach:

$$\mathfrak{K} \pm \mathfrak{Q} = \mathfrak{K}'. \tag{67}$$

$E_{\mathfrak{K}}$ sei die zur OW. $\mathfrak{K}$ gehörige Energie.

Wir kommen zur Statistik. $\mathfrak{f}(\mathfrak{K})$ sei die Verteilungsfunktion, die die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes $\mathfrak{K}$ angibt. Den Ausdruck für die zeitliche Änderung der Verteilung durch Stoß übernehmen wir aus der Leitfähigkeitstheorie der RW. Insbesondere berücksichtigen wir wie dort nur die longitudinalen Gitterwellen. Wir ändern den Ausdruck nur soweit

um, wie es die neuen Auswahlregeln (67) fordern, und erhalten bei Weglassung konstanter Faktoren [vgl. H (34. 40)]:

$$\left(\frac{\partial f(\mathfrak{K})}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = \frac{\partial}{\partial t}\sum_{\mathfrak{q}}\frac{q^2}{\omega_q}\{\Omega(E_{\mathfrak{K}+\mathfrak{Q}}-E_{\mathfrak{K}}-\hbar\omega_q)[(1-f(\mathfrak{K}))f(\mathfrak{K}+\mathfrak{Q})(N_{\mathfrak{q}}+1)$$
$$-f(\mathfrak{K})(1-f(\mathfrak{K}+\mathfrak{Q}))N_{\mathfrak{q}}]+\Omega(E_{\mathfrak{K}+\mathfrak{Q}}-E_{\mathfrak{K}}+\hbar\omega_q)[(1-f(\mathfrak{K}))f(\mathfrak{K}+\mathfrak{Q})N_{-\mathfrak{q}}$$
$$-f(\mathfrak{K})(1-f(\mathfrak{K}+\mathfrak{Q}))(N_{-\mathfrak{q}}+1)]\}, \tag{68}$$

ω_q ist die Kreisfrequenz der Gitterwelle $\mathfrak{q}$, $N_{\mathfrak{q}}$ die Zahl Energiequanten $\hbar\omega_q$, mit der sie besetzt ist. $\Omega(x)$ ist die Funktion

$$\Omega(x) = 2\cdot\frac{1-\cos\frac{xt}{\hbar}}{\left(\frac{x}{\hbar}\right)^2}, \tag{69}$$

die für große t ein ausgeprägtes Maximum bei $x = 0$ besitzt. Die Summation in (68) erstreckt sich über die dreidimensionale Mannigfaltigkeit der $\mathfrak{q}$. Zu jedem $\mathfrak{q}$ gehört ein bestimmtes $\mathfrak{Q}$, nicht aber umgekehrt.

Legen wir ein elektrisches Feld an das Metall, so ruft auch das Feld Übergänge von Elektronen hervor. Die Feldstärke des in der x-Richtung liegenden Feldes sei F. Dann ist die durch das Feld verursachte zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit $f(\mathfrak{K})$ eines Zustandes $\mathfrak{K}$:

$$\left(\frac{\partial f(\mathfrak{K})}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = -\frac{eF}{\hbar}\frac{\partial f(\mathfrak{K})}{\partial k_x}. \tag{70}$$

Die Forderung

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = 0 \tag{71}$$

mit (68) und (70) führt zur „Blochschen Integralgleichung" für das Gleichgewicht der OW. bei angelegtem elektrischem Feld.

Die Behandlung der Integralgleichung läßt sich durchführen, wenn man entsprechende vereinfachende Annahmen macht wie Bloch. Die beiden wichtigsten Annahmen, die wir machen müssen, sind:

1. Die Funktion $E(\mathfrak{K})$, die den Zusammenhang von Energie und tangentialer Wellenzahl der OW. angibt, habe die einfache Form $E(K)$, wobei $K = |\mathfrak{K}|$ ist. E hängt nur vom Betrage von $\mathfrak{K}$ ab, die Niveaukurven in der $\mathfrak{K}$-Ebene sind Kreise.

2. Das Gitter befinde sich praktisch im thermischen Gleichgewicht. $N(\mathfrak{q})$ sei also die Plancksche Funktion:

$$N(\mathfrak{q}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{kT}}-1} \quad (k = \text{Boltzmann-Konstante}). \tag{72}$$

Die Annahme ist berechtigt, solange die Koppelung der Gitterwellen untereinander fester ist als die der Elektronen mit den Gitterwellen.

Wir wollen die Berechnung der elektrischen Oberflächenleitfähigkeit wegen des Umfanges und der Umständlichkeit der Formeln hier nicht ausführen, sondern nur das Ergebnis angeben.

Für die spezifische Oberflächenleitfähigkeit ergibt sich ein Ausdruck, der sich von dem für die gewöhnliche Leitfähigkeit [vgl. H (37. 16)] nur um einen Faktor $2a$ unterscheidet. a bedeutet dabei die Gitterkonstante. Die Bedeutung der Größen in H (37. 16) ist entsprechend den etwas anderen Verhältnissen bei den OW. zum Teil geringfügig abzuändern. So ist K jetzt die *tangentiale Wellenzahl* der OW., die die Fermische Grenzenergie besitzen.

Die Dimension der Oberflächenleitfähigkeit ist eine andere als die der gewöhnlichen Raumleitfähigkeit. Erstere bezieht sich auf die Längeneinheit des Drahtumfanges, letztere auf die Flächeneinheit des Drahtquerschnitts. Daraus, daß das Verhältnis beider Leitfähigkeiten $2a$ ist, schließen wir:

Die Oberflächenleitfähigkeit ist größenordnungsmäßig gleich der *Raumleitfähigkeit einer einatomaren Schicht*, ein sehr plausibles Ergebnis.

11. Die besonderen Verhältnisse bei extrem tiefen Temperaturen. Die im vorigen Abschnitt unter 2. gemachte Voraussetzung, daß sich das Gitter auch bei angelegtem Felde im thermischen Gleichgewicht befindet, ist bei extrem tiefen Temperaturen nicht mehr erfüllt. Bei den in Frage kommenden Temperaturen ist nämlich die Kopplung zwischen Elektronen und Gitterwellen fester als die der Gitterwellen untereinander. Im Peierlsschen Ansatz[1]) zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes für diesen Fall wird daher die Wechselwirkung der Gitterwellen untereinander überhaupt vernachlässigt. Daß sich trotzdem ein Gleichgewichtszustand ergibt, ist wesentlich auf die Wirkung der „Umklappprozesse“[2]) zurückzuführen. Bei den Überlegungen von Peierls spielt eine wichtige Rolle, daß die RW. eine dreidimensionale Mannigfaltigkeit bilden. Eine strenge Übertragung der Verhältnisse bei RW. auf die OW., die ja nur eine zweifachunendliche Mannigfaltigkeit bilden, ist daher hier nicht möglich. Die Wechselwirkung zwischen OW. und Gitter *allein* sorgt bei angelegtem elektrischen Feld noch nicht für ein Gleichgewicht. Das ist aber auch nicht nötig, denn *dasselbe* Gitter, das mit den OW. gekoppelt ist, ist auch mit den RW. gekoppelt. Die Wirkung der OW. auf das Gitter ist wegen ihrer geringeren

[1]) H (41. 5) und (41. 6). — [2]) H; § 41.

Mannigfaltigkeit gegenüber der der RW. zu vernachlässigen, und das *Gleichgewicht des Gitters kommt allein durch die Kopplung mit den RW.* zustande. Bei der Untersuchung des Gleichgewichts der OW. ist es als fest gegeben zu betrachten.

Wesentlich für uns ist: Auch in dem eben betrachteten Grenzfalle sehr tiefer Temperaturen sind OW. und RW. an *dasselbe* Gitter gekoppelt. Der im vorigen Abschnitt aufgezeigte größenordnungsmäßige Zusammenhang der Leitfähigkeit von OW. und RW. dürfte daher erhalten bleiben.

Zusammenfassung.

Es wird die Möglichkeit besprochen, daß Metallelektronen als Wellen an der Metalloberfläche entlanglaufen. Die zugehörigen Elektroneneigenfunktionen werden aufgestellt. Es wird die Wechselwirkung der Oberflächenelektronen mit dem Gitter untersucht und gezeigt, daß bei tiefen Temperaturen ($T \ll$ Debye-Temperatur) Übergänge zwischen Oberflächenzuständen und gewöhnlichen Zuständen (Raumzuständen) nicht stattfinden. Für dieses besondere Temperaturgebiet wird der Beitrag der Oberflächenwellen zur elektrischen Leitfähigkeit berechnet. Die Oberflächenleitfähigkeit ergibt sich dabei als größenordnungsmäßig gleich der gewöhnlichen Leitfähigkeit einer einatomaren Metallschicht.

München, Institut für theoretische Physik.

Über das lichtelektrische Verhalten zusammengesetzter Oberflächenschichten bei tiefen Temperaturen.

Von **R. Suhrmann** und **D. Dempster** in Breslau.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1925.)

Zusammengesetzte, den spektralen selektiven Photoeffekt aufweisende Kathoden (Kalium-Naphthalin-Kaliumkathoden und Kalium-Kaliumhydrid-Kaliumkathoden) zeigen bei tiefen Temperaturen eine Ermüdungserscheinung, wenn sie mit dem Licht ihrer spektralen Maxima bestrahlt werden. Durch Erhöhung der Temperatur und (bei tiefer Temperatur) durch Rotausleuchtung kann die Ermüdung wieder beseitigt werden. Hierbei werden zusätzliche Elektronen emittiert. Die Erscheinung stellt eine Parallele zu der Aufspeicherung von Lichtenergie durch gekühlte Phosphore dar. Während jedoch bei diesen die aufgenommene Lichtenergie wieder in Form von Lichtenergie emittiert wird, senden die bei tiefen Temperaturen durch Bestrahlung mit dem Licht ihrer Maxima angeregten Photokathoden beim Rotausleuchten Elektronen aus. — Die zeitliche Abhängigkeit der Ermüdung läßt sich unter der Annahme anregungsfähiger Zentren großer Verweilzeit, welche die Emissionsfähigkeit der übrigen Zentren im angeregten Zustand beeinträchtigen, quantitativ darstellen. Die zeitliche Abhängigkeit des bei der Rotausleuchtung emittierten Elektronenstroms kann durch die Abgabe der Anregungsenergie an freie Elektronen quantitativ gedeutet werden. — Durch Anwendung der Rotausleuchtung vermag man den Photoeffekt zusammengesetzter Oberflächen bei tiefen Temperaturen exakt zu untersuchen. Die spektralen Maxima werden bei Abkühlung steiler; das „langwellige" Maximum erfährt eine Verschiebung nach kurzen Wellen; das „kurzwellige" bleibt an der gleichen Stelle des Spektrums.

1. Problemstellung.

Unter *zusammengesetzten Photokathoden* wollen wir solche Kathodenoberflächen verstehen, bei denen atomar verteiltes Alkalimetall durch eine nur einige Molekülschichten dicke Zwischenschicht von dem kompakten Trägermetall getrennt ist. Die Zwischenschicht kann z. B. aus einer Alkaliverbindung bestehen; sie muß die Eigenschaft besitzen, Alkaliatome mehr oder weniger fest anlagern zu können, um den feinen Verteilungsgrad des adsorbierten Alkalimetalls aufrechtzuerhalten. Zusammengesetzte Oberflächenschichten weisen ein oder mehrere spektrale Maxima in ihrer Empfindlichkeitskurve auf.

Bei der Untersuchung der *Temperaturabhängigkeit* des äußeren Photoeffektes solcher Oberflächen bei tiefen Temperaturen beobachteten wir, daß ihre Empfindlichkeit, wenn sie auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt waren, bei Lichtbestrahlung abnahm, nach dem Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur jedoch wieder den ursprünglich bei dieser Tem-

peratur gemessenen Wert aufwies[1]). Diesen durch Lichtbestrahlung bei tiefen Temperaturen hervorgerufenen *Ermüdungseffekt* zeigten sowohl *Kalium-Naphthalin-Kaliumoberflächen* als auch die üblichen durch Glimmentladung in Wasserstoff oder durch Einwirkung atomaren Wasserstoffs[2]) hergestellten *Kalium-Kaliumhydrid-Kalium-Photokathoden*. Es scheint also, daß es sich um eine allgemeinere Eigenschaft zusammengesetzter Photokathoden bei tiefen Temperaturen handelt. Wir haben sie an den genannten Kathodenoberflächen näher studiert und glauben aus den Ergebnissen einige Schlüsse über den Mechanismus der Elektronenemission dieser Photokathoden beim spektralen selektiven Maximum ziehen zu dürfen. Über die bis jetzt vorliegenden Resultate und die von uns gegebene Deutung möchten wir im folgenden berichten.

2. *Versuchsanordnung.*

Die verwendete *Photozelle* ist in Fig. 1 abgebildet. Sie besitzt keinerlei Schliffe und Kittstellen und ist gegenüber der von Suhrmann und Schallamach[3]) für Untersuchungen des Photoeffekts bei tiefen Temperaturen benutzten noch etwas verbessert. Da der Raum zwischen den Quarzfenstern A und A' für sich evakuiert ist, kann man die eigentliche Zelle vollständig (einschließlich des Fensters A') in das Temperaturbad eintauchen, wodurch Änderungen der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche infolge von Kondensation dampfförmiger Substanzen auf der Kathode vermieden werden. Die Wolfram-Einschmelzungen der Kathoden- und Anodenzuführungen befinden sich bei B und C. Die Kathodenunterlage wird durch eine chemisch auf der Innenwandung aufgebrachte Versilberung gebildet, die durch eine auf der Glaswandung aufgeschmolzene Platinfolie b mit der Kathodenzuführung in leitendem Kontakt steht.

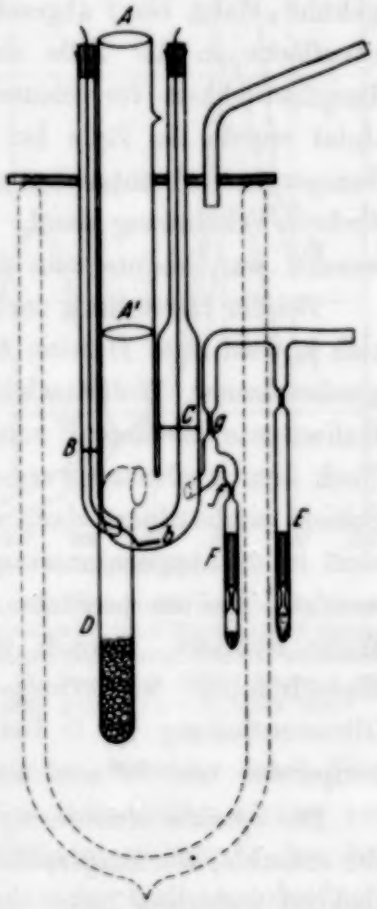


Fig. 1.
Photozelle zur Untersuchung des lichtelektrischen Effektes bei tiefen Temperaturen.

[1]) R. Suhrmann u. D. Dempster, Phys. ZS. **35**, 148, 1934. — [2]) R. Suhrmann, ZS. f. Elektrochem. **37**, 678, 1931. — [3]) R. Suhrmann u. A. Schallamach, ZS. f. Phys. **91**, 775, 1934.

Die *Vorbereitung der Zelle* geschah in folgender Weise. Nach dem Ansetzen an die Vakuumapparatur wurden Zelle, Ansatzrohre und Adsorptionskohle (in D) gründlich ausgeheizt und darauf das Kalium in kompakter Schicht von E aus eindestilliert. In dem Rohr F befand sich, durch ein Zertrümmerungsröhrchen abgeschlossen, ein wenig im Vakuum (an einer besonderen Apparatur) einsublimiertes Naphthalin, dessen Dampf man nun in geringer Menge auf die Kaliumoberfläche einwirken ließ, bis die Empfindlichkeit für blaues Licht auf verschwindend kleine Werte abgesunken war. Hierauf wurde das Naphthalinröhrchen mit flüssiger Luft eingekühlt, dann bei f abgeschmolzen und nun auf die Kalium-Naphthalinoberfläche in der Zelle eine Spur Kalium aufgedampft, wodurch die Empfindlichkeit für blaues Licht auf 10^{-3} bis 10^{-2} Coul/cal anwuchs. Jetzt wurde die Zelle bei g abgeschmolzen und so weit, wie sie in das Temperaturbad eintauchen sollte, mit Aluminiumfolie umwickelt, die mit Erde in Verbindung stand. Nachdem das Rohr D in flüssige Luft getaucht worden war, konnte man die Zelle in den Strahlengang einbauen.

Bei der Herstellung der Kalium-Kaliumhydrid-Kaliumkathoden befand sich in dem Rohr D keine Adsorptionskohle; D war dagegen mit zwei eingeschmolzenen Wolframelektroden und einem seitlichen Ansatzrohr mit Kalium wie das Rohr E versehen. Das Naphthalinrohr F war weggelassen. Nach dem Ausheizen wurde in D und in die Zelle Kalium in kompakter Schicht eindestilliert, dann ein wenig sorgfältig gereinigter Bombenwasserstoff in die Apparatur eingelassen und die später als Photokathode verwendete Kaliumoberfläche durch eine Glimmentladung in der üblichen Weise hydriert. Danach wurden die Kaliumansatzrohre und die Zelle abgeschmolzen und etwaige hierbei frei gewordene Restgase durch eine Glimmentladung in D beseitigt. D tauchte während der bei Zimmertemperatur und 83° abs. ausgeführten Versuche in flüssige Luft.

Die *optische Anordnung* war die gleiche wie in der früheren Arbeit[1]). Sie erlaubte, die Empfindlichkeit der Kathodenoberfläche in Coul/cal mit spektral zerlegtem Licht bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft zu messen. Die Reproduzierbarkeit der Resultate bei den verschiedenen Temperaturen prüften wir durch abwechselnde Wiederholung der Meßreihen bei den verschiedenen Temperaturen. Sofern sich die Stellung der Zelle beim Einkühlen nicht verändert hatte, lagen die Abweichungen der Meßreihen gleicher Temperatur wie bei den früheren Versuchen innerhalb der Meßfehlergrenzen.

---

[1]) R. Suhrmann u. A. Schallamach, l. c.

3. *Messungsergebnisse und ihre Deutung.*

a) Die spektrale Empfindlichkeit der Kalium-Naphthalin-Kaliumkathoden bei Zimmertemperatur. Fig. 2, Kurve 1 zeigt zunächst die *spektrale Empfindlichkeit* der frisch hergestellten *Kalium-Naphthalin-Kaliumzelle* bei Zimmertemperatur. Sie weist *zwei spektrale Maxima* auf bei 434 und 290 mμ. Das langwellige Maximum wurde bereits in einer früheren Arbeit[1]) erhalten, in der das kurzwellige nicht festgestellt werden konnte, weil die Empfindlichkeit nur bis 300 mμ verfolgt wurde. Überläßt man die Zelle sich selbst, so nimmt die Empfindlichkeit an der Stelle des langwelligen Maximums im Laufe einiger Wochen nach und nach ab und wächst dafür an der Stelle des kurzwelligen auf etwa den doppelten Betrag an (Kurve 2 und 3). Da das langwellige Maximum durch das Aufdampfen von Kaliumspuren auf die mit Naphthalindampf behandelte Kaliumoberfläche zustandekommt, ist sein allmähliches Verschwinden entweder durch Wegdampfen oder durch Eindiffundieren des außen befindlichen atomar verteilten Kaliums in die Kalium-Naphthalinoberfläche zu erklären[2]). Aus dem Verhalten der beiden Maxima geht hervor, daß in der Kathodenoberfläche sehr wahrscheinlich zweierlei Arten Licht absorbierender Zentren vorhanden sind.

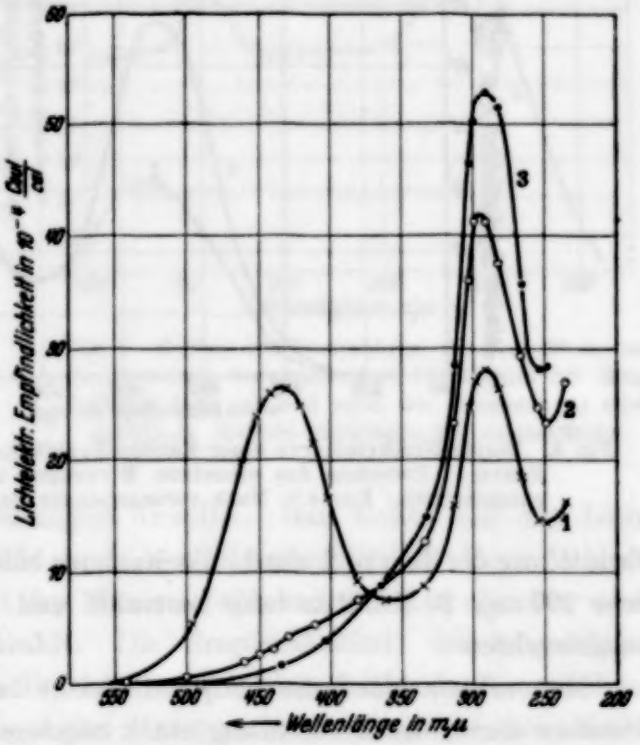


Fig. 2. Zeitliche Änderung der spektralen Empfindlichkeitskurve einer Kalium-Naphthalin-Kaliumoberfläche bei Zimmertemperatur: Kurve 1 kurz nach der Herstellung (15. Dezember 1933), Kurve 2 am 13. Februar 1934, Kurve 3 am 27. März 1934.

b) Der Ermüdungseffekt. In Fig. 3 ist die spektrale Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei der Temperatur der flüssigen

---

[1]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 216, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 678, 1931. — [2]) Kaliumoberflächen, die nur mit Naphthalindampf behandelt wurden, bei denen also auf die Naphthalinschicht *kein* atomar verteiltes Kalium aufgedampft wurde, zeigen nur das kurzwellige Maximum.

Luft eingezeichnet. Bei der Aufnahme der Kurve 1 wurde durch Ausleuchten mit dem langwelligen Licht einer Dunkelkammerlampe (orangefarben) zwischen den einzelnen Messungen dafür gesorgt, daß keine Ermüdung auftrat (vgl. die weiter unten geschilderten Versuche). Vor der

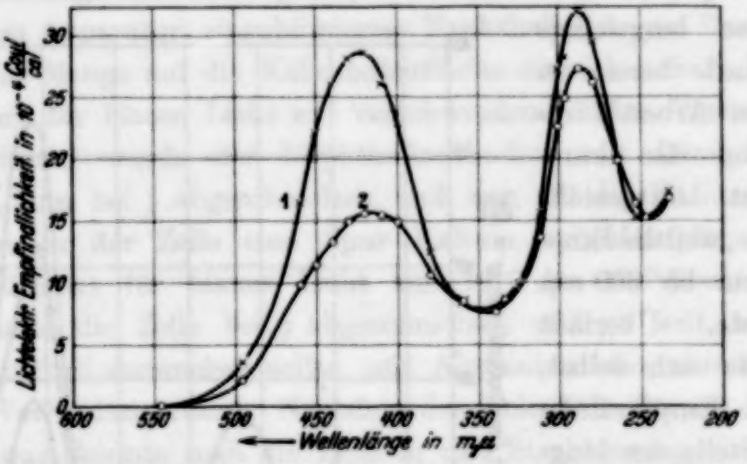


Fig. 3. Empfindlichkeitskurve einer Kalium-Naphthalin-Kaliumoberfläche bei 83° abs.; Kurve 1: Zwischen den einzelnen Messungen mit orangefarbenem Licht ausgeleuchtet; Kurve 2: Nach vorangehender Bestrahlung mit $\lambda = 297$ mμ.

Ermittlung der Kurve 2 wurde die Kathode mit dem Licht der Quecksilberlinie 297 mμ 20 Minuten lang bestrahlt und während der Messung *nicht* ausgeleuchtet.

Man erkennt, daß die Empfindlichkeit besonders an den Stellen der *Maxima* durch die Bestrahlung stark *abgenommen* hat, beim langwelligen Maximum stärker als beim kurzwelligen. Sie nimmt wieder die ursprünglichen Werte an, wenn man die Zelle zwischendurch auf Zimmertemperatur erwärmt und wird bei Zimmertemperatur durch die Bestrahlung nicht beeinflußt. Ist die Empfindlichkeit des kurzwelligen Maximums einige Wochen nach der Herstellung der Kathodenoberfläche auf Kosten des langwelligen angewachsen, so verursacht die Bestrahlung der gekühlten Kathode mit dem Licht des kurzwelligen Maximums eine schwächere Abnahme des langwelligen, verglichen mit der Erniedrigung des kurzwelligen Maximums. Dies zeigt Fig. 4, in der das Verhältnis der Empfindlichkeit *ohne* vorangehende Bestrahlung zu der *nach* vorangehender intensiver Bestrahlung mit $\lambda = 297$ mμ für eine ältere gekühlte Kathodenoberfläche eingetragen ist. Die Empfindlichkeit bei $\lambda = 290$ mμ verhielt sich zu der bei $\lambda = 420$ mμ wie 1,66 zu 1, während das Verhältnis in Fig. 3 gleich 1,11 zu 1 ist[1]).

[1]) Da das langwellige Maximum in Fig. 3 noch verhältnismäßig hoch ist, wird es durch die kurzwellige Bestrahlung stärker geschwächt als das kurzwellige, wie man aus Fig. 3 ohne weiteres ersieht.

Die beiden spektralen Maxima treten in Fig. 4 deutlich hervor. Nach kurzen Wellen zu fällt die Kurve des Bestrahlungseinflusses stark ab.

Aus Fig. 5 geht hervor, daß der Ermüdungseffekt hauptsächlich bei Bestrahlung mit dem *Licht der Maxima* auftritt. Die Kurven dieser Figur erhielten wir in der Weise, daß wir die Empfindlichkeit für eine Wellenlänge in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit ermittelten, wenn wir mit der gleichen oder einer anderen Wellenlänge bestrahlten. Die Lichtintensität war für verschiedene Wellenlängen dieselbe. Man sieht, daß das Licht der Minima bei 334 und 254 mμ deren Empfindlichkeit kaum ändert, während die Empfindlichkeit der Maxima (405 und 297 mμ) absinkt, wenn man mit ihrem Licht bestrahlt. Die Empfindlichkeit des langwelligen Maximums nimmt auch bei Bestrahlung mit dem Licht des kurzwelligen Maximums ab, aber nicht umgekehrt; das geringe Abfallen der letzten Kurve rechts unten ist lediglich auf das Meßlicht (297 mμ) zurückzuführen. Hieraus ist zu schließen, daß der Effekt *nicht* durch den übergehenden *Elektronenstrom* hervorgerufen wird, denn bei Bestrahlung mit 405 mμ ist dieser fast gleich dem bei Belichtung mit 297 mμ erhaltenen. Das Gleiche beweist auch die in Fig. 6 abgebildete, an einer Kaliumhydridzelle bei 83° abs. erhaltene Ermüdungskurve, die bei Bestrahlung mit dem Licht des Maximums (405 mμ) aufgenommen wurde, wenn die Anode während der Bestrahlung einmal isoliert war, ein andermal an 80 Volt lag.

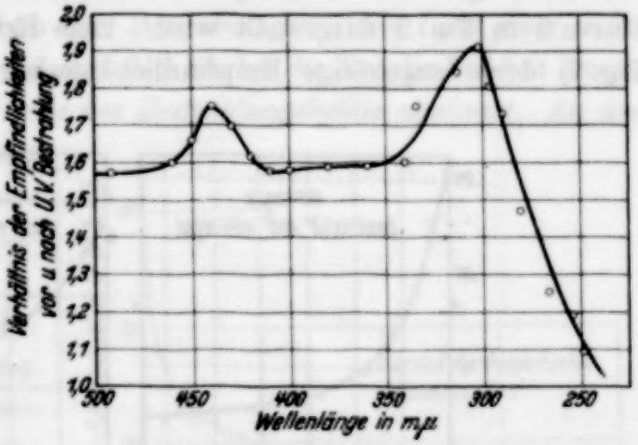


Fig. 4. Einfluß der Bestrahlung mit $\lambda = 297$ mμ auf die spektrale Empfindlichkeit (Verhältnis der Empfindlichkeiten vor und nach der Bestrahlung) einer gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumoberfläche.

Dagegen ist der Ermüdungseffekt von der *Lichtintensität* abhängig: Bei höherer Intensität fällt der Photostrom mit zunehmender Bestrahlungsdauer schneller ab als bei geringerer Intensität. Das Licht ist aber nur dann in stärkerem Maße wirksam, wenn es einem der beiden selektiven Maxima angehört; weist die Empfindlichkeitskurve nur das *kurzwellige* Maximum bei 290 mμ auf, so ruft blaues Licht kaum noch eine Empfindlichkeitsabnahme hervor, wie man aus Fig. 7 ersieht. Kurve 1 stellt hierin

die durch Bestrahlung mit 420 mμ hervorgerufene Ermüdung der Kathode dar, deren Empfindlichkeitskurve in Fig. 2, Kurve 1 wiedergegeben ist; Kurve 2 zeigt die Ermüdung der Kathode, deren Empfindlichkeit durch Kurve 2 in Fig. 2 dargestellt wird. Eine Ermüdung ist bei Kurve 2 in Fig. 7, deren zugehörige Empfindlichkeitskurve kein ausgeprägtes lang-

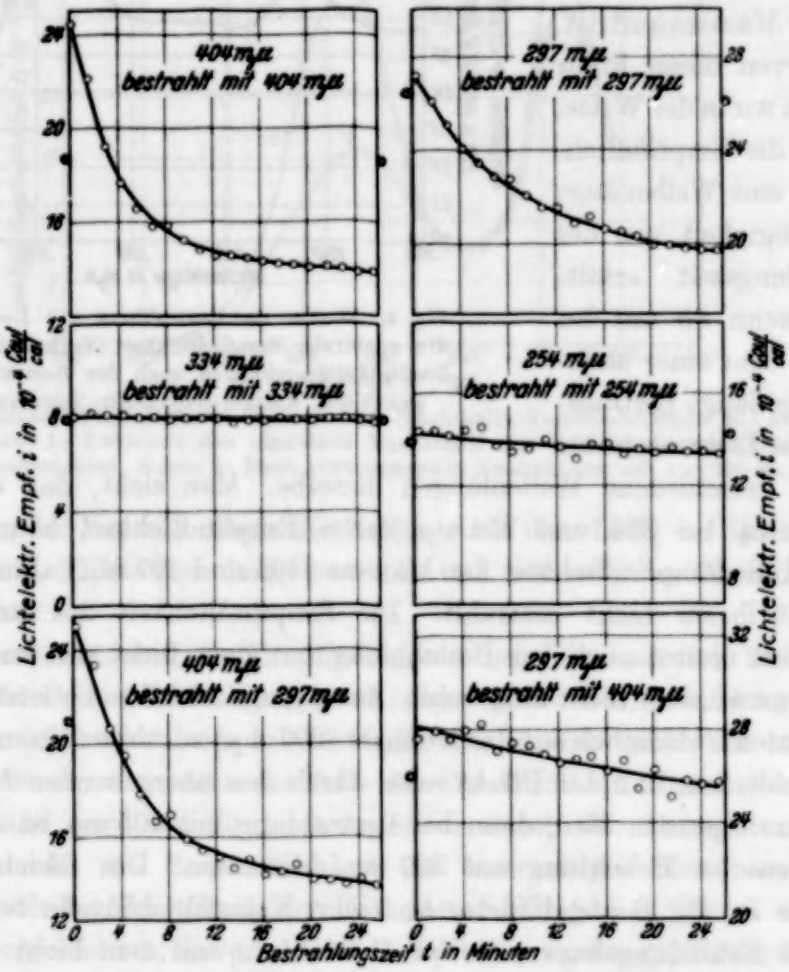


Fig. 5. Abnahme der Empfindlichkeit der mit flüssiger Luft gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode in einzelnen Spektralgebieten bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge. (Der links und rechts neben jeder Kurve eingezeichnete Punkt gibt die Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur vor und nach der Abkühlung auf 83° abs. wieder.)

welliges Maximum besitzt, kaum zu bemerken, wenn man mit $\lambda = 420$ mμ bestrahlt. Wird eine solche Kathodenoberfläche jedoch mit $\lambda = 297$ mμ (dem Licht des kurzwelligen Maximums) bestrahlt, so beobachtet man wieder den Ermüdungseffekt, wie man aus Fig. 8 ersieht. Die Oberfläche besaß jetzt die Empfindlichkeit der Kurve 3 in Fig. 2. Sowohl für

$\lambda = 436$ mμ als auch für $\lambda = 297$ mμ nahm die Empfindlichkeit bei Bestrahlung mit 297 mμ ab[1]).

Aus den bisher durchgeführten Versuchen geht also hervor, daß *zur Erzielung des Ermüdungseffektes eine Bestrahlung mit dem Licht eines selektiven Maximums erforderlich ist, und daß hierbei die Empfindlichkeit hauptsächlich auf der langwelligen Seite des Bestrahlungslichtes abnimmt. An den Stellen der spektralen Maxima ist die Empfindlichkeitsabnahme bei Bestrahlung besonders ausgeprägt.*

c) Die Beseitigung der Ermüdung durch Rotbestrahlung. Bei der Temperatur der flüssigen Luft konnte ein *Rückgang* der Ermüdung, selbst wenn mehrere Stunden nach dem Abstellen der Bestrahlung vergangen waren, bei den Kalium-Naphthalin-Kaliumoberflächen und den Kalium-Naphthalinoberflächen gar nicht, bei den hydrierten Kaliumoberflächen nur in geringem Maße beobachtet werden. Wurde die Zelle jedoch auf *Zimmertemperatur* erwärmt, so zeigte die Kathodenoberfläche, nachdem man sie wieder eingekühlt hatte, die gleiche Empfindlichkeit wie vor dem Bestrahlen mit dem Licht eines der beiden Maxima. Das Gleiche konnten wir feststellen, wenn wir die ermüdete Kathode bei der Temperatur der flüssigen Luft mit *langwelligem Licht* (orangefarbene oder noch besser rote Dunkelkammerlampe) bestrahlt hatten. Bei der Rotbelichtung erhielten wir gleichzeitig einen mit abnehmender Ermüdung abklingenden *Photostrom*, wie Fig. 9 erkennen läßt, in der Kurve a) den mit rotem Licht erhaltenen Photostrom ohne vorhergehende kurzwellige Bestrahlung, die Kurven b), c) und d) den nach vorangehender Ultraviolettbestrahlung mit

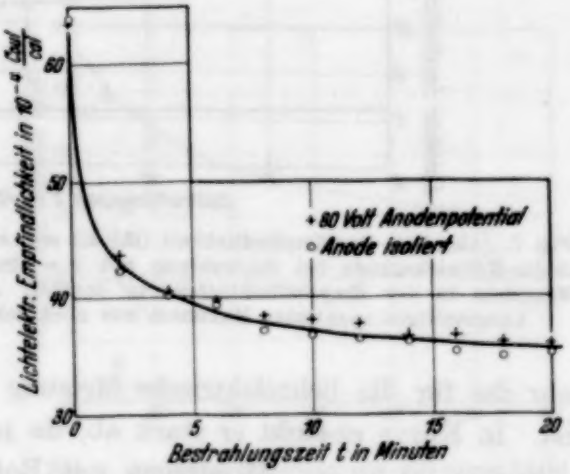


Fig. 6. Abnahme der Empfindlichkeit (für 405 mμ) einer auf 83° abs. gekühlten Kalium-Kaliumhydrid-Kaliumkathode bei Bestrahlung mit $\lambda = 405$ mμ.

[1]) Auch bei der hydrierten Kaliumoberfläche ruft vor allem die Bestrahlung mit dem Licht des spektralen *Maximums* den Ermüdungseffekt hervor, wie neuere Versuche ergeben haben, bei denen die Lichtintensitäten so gewählt waren, daß durch das Bestrahlungslicht jedesmal der gleiche Photostrom ausgelöst wurde. Näheres hierüber in dem Artikel von R. Suhrmann: „Über eine der Phosphoreszenz ähnliche Umwandlung von Lichtenergie in Energie freier Elektronen" in der Jubiläums-Festschrift der Technischen Hochschule Breslau, 1935. Breslau, Verlag von Wilh. Gottl. Korn.

rotem Licht beobachteten Photostrom in Abhängigkeit von der Zeit darstellen. In Kurve b) sinkt der Strom verhältnismäßig langsam ab, da

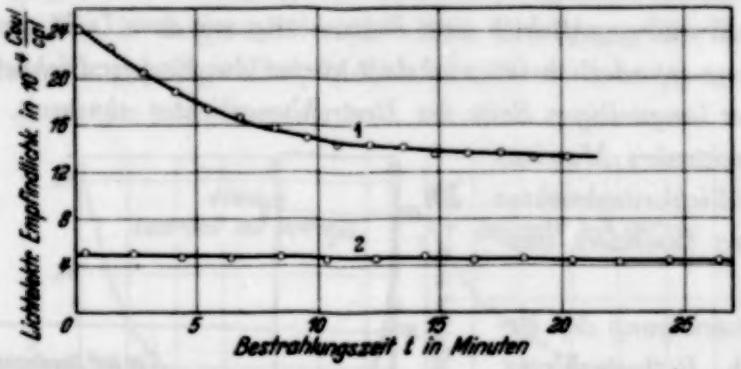


Fig. 7. Abnahme der Empfindlichkeit (für 420 mμ) einer auf 83° abs. gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei Bestrahlung mit $\lambda = 420$ mμ. Kurve 1: Langwelliges spektrales Maximum in der Empfindlichkeitskurve deutlich ausgeprägt (Kurve 1 in Fig. 2); Kurve 2: Langwelliges spektrales Maximum nur noch schwach angedeutet (Kurve 2 in Fig. 2).

nur das für die lichtelektrische Messung erforderliche rote Licht wirksam ist. In Kurve c) sinkt er stark ab, da jetzt auch zwischen den einzelnen Messungen mit Rot bestrahlt wurde. In Kurve d) sind die Ordinatenwerte der Kurven b) und c) eingetragen, wobei als Abszisse die jeweilige Belichtungsdauer eingesetzt wurde. Da sich die Punkte zwanglos auf einer gemeinsamen Kurve anordnen, ist das Absinken der Kurve b) lediglich auf das Meßlicht zurückzuführen, d. h. die anfängliche hohe Rotempfindlichkeit nach der Ultraviolettbestrahlung hätte bei unendlich kleiner Intensität des zur Messung benutzten roten Lichtes nicht abgenommen.

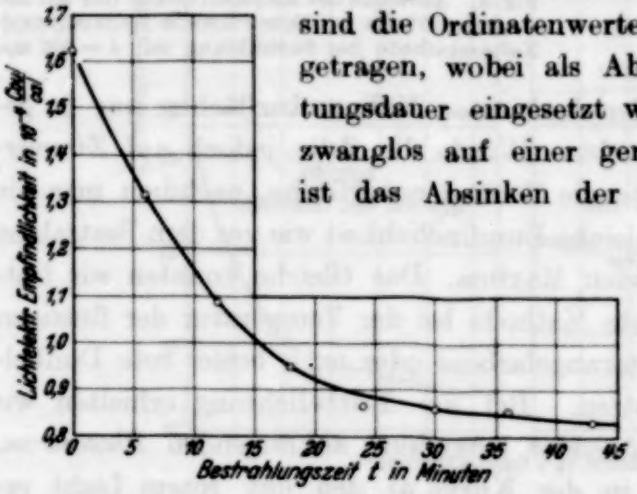


Fig. 8. Abnahme der Empfindlichkeit (für 436 mμ) einer auf 83° abs. gekühlten Kalium-Naphthalinkathode, die nur das kurzwellige spektrale Maximum aufweist (Kurve 3 in Fig. 2), bei Bestrahlung mit $\lambda = 297$ mμ.

Die durch die Bestrahlung mit dem Lichte der spektralen Maxima erzielte Empfindlichkeitsabnahme war also mit einem starken *Anwachsen der Empfindlichkeit für rotes Licht* verknüpft. Offenbar wurde die infolge der kurzwelligen Bestrahlung aufgenommene Lichtenergie durch Belichtung mit rotem Licht in ähnlicher Weise in *Elektronenenergie* umgewandelt, wie die bei kurzwelliger Bestrahlung aufgenommene Energie eines stark

gekühlten Phosphors durch Rotausleuchtung (oder Erwärmung) in *Lichtenergie* übergeführt wird. In gleicher Weise wie der *gekühlte* Phosphor bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht wohl angeregt wird, aber seine Anregungsenergie erst bei Erwärmung oder Rotbestrahlung als Lichtenergie abgibt, nimmt auch die gekühlte Photokathode bei kurzwelliger Bestrahlung Anregungsenergie auf, die sie bei Rotausleuchtung oder Erwärmung in Form von Energie freier Elektronen wieder abgibt[1]).

Die Abnahme des zusätzlichen, durch Rotbestrahlung ausgelösten Photostromes der (durch kurzwellige Bestrahlung) angeregten Kathode erfolgt um so schneller, je höher die Lichtintensität ist. Fig. 10 zeigt z. B. die Abklingungskurven, wenn die Intensitäten des roten Lichtes sich wie 3 (Kurve 1) zu 1 (Kurve 2) verhielten.

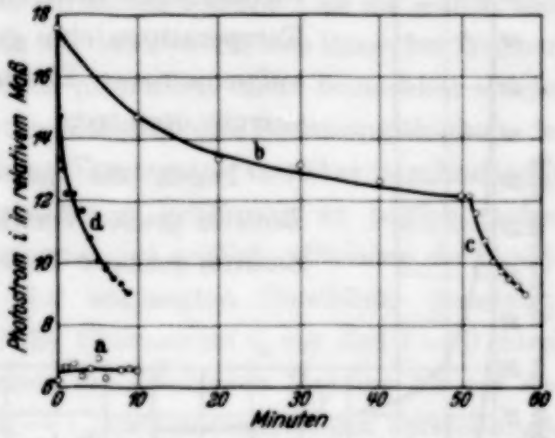


Fig. 9. Zeitliche Änderung des mit rotem Licht an einer gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode erhaltenen Photostroms ohne (a) und nach (b, c, d) vorhergehender UV-Bestrahlung; Kurve b ohne Zwischenbelichtung mit rotem Licht; Kurven c und d mit Zwischenbelichtung.

d) Deutung des Ermüdungseffektes und der Beseitigung der Ermüdung durch Rotbestrahlung. Aus den geschilderten Versuchen geht zunächst hervor, daß der Ermüdungseffekt *nicht* etwa durch *Aufladungen* an der Kathodenoberfläche gedeutet werden kann, denn solche Erscheinungen müßten in erster Linie von der Menge der frei gemachten Elektronen bzw. von der Stärke des übergehenden Elektronenstromes abhängen. Dies ist nicht der Fall. Der Effekt ist vielmehr in der Hauptsache eine Funktion der Wellenlänge der auffallenden Strahlung: das Licht der selektiven Maxima bewirkt die Empfindlichkeitsabnahme, und zwar vor allem in dem auf der langwelligen Seite des betreffenden Maximums sich anschließenden Teil des Spektrums. Hieraus dürfen wir wohl schließen, daß es sich wie bei der eingefrorenen Phosphoreszenz um einen *Anregungsvorgang* handelt, und daß die das anregende Licht absorbierenden Stellen den Zentren angehören, welche die spektralen Maxima hervorrufen. Unter diesen gibt es einige, die bei tiefen Temperaturen sehr große Verweilzeiten

[1]) Der experimentelle Nachweis, daß bei Erwärmung und bei Rotausleuchtung der vorher in gleicher Weise angeregten Kathode dieselbe Elektronenmenge emittiert wird, ist in dem oben zitierten Artikel der Jubiläums-Festschrift der Technischen Hochschule Breslau enthalten.

besitzen, so daß sie mehrere Stunden im angeregten Zustand verharren und auf diese Weise Anregungsenergie aufspeichern können. Erst durch einen Wärmestoß oder durch Rotbestrahlung werden sie veranlaßt, ihre Anregungsenergie an Elektronen abzugeben, die dann die Kathodenoberfläche verlassen, da sie die aufgenommene Anregungsenergie befähigt, die Austrittsarbeit zu leisten[1]). Die übrigen Licht absorbierenden Zentren werden jedoch auch bei tiefen Temperaturen eine geringe Verweilzeit besitzen und die aufgenommene Lichtenergie momentan in Elektronenenergie umsetzen.

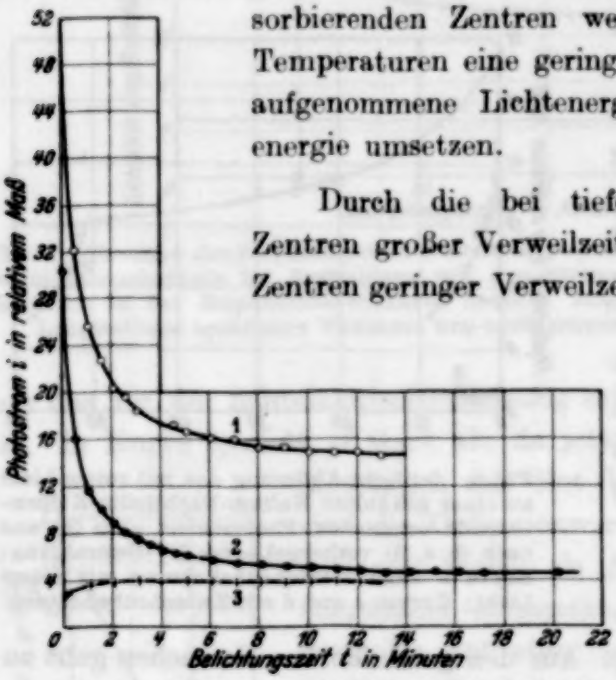


Fig. 10. Kurve 1 und 2: Zeitliche Abnahme des mit rotem Licht erhaltenen Photostroms einer durch kurzwellige Bestrahlung angeregten gekühlten Kalium-Naphthalinkathode bei verschiedenen Intensitäten des roten Lichtes. Kurve 3: Mit rotem Licht erhaltener Photostrom ohne vorhergehende kurzwellige Bestrahlung, Intensität des roten Lichtes gleich der bei Kurve 2.

Durch die bei tiefen Temperaturen angeregten Zentren großer Verweilzeit werden nun anscheinend die Zentren geringer Verweilzeit in ihrem Emissionsvermögen beeinträchtigt, so daß der Photostrom mit zunehmender Anregung der Zentren großer Verweilzeit absinkt. Wäre dies nicht der Fall und würde nur die Verweilzeit eines Teiles der Zentren durch Temperaturerniedrigung vergrößert, so müßte der Photostrom bei Abkühlung auf eine bestimmte Temperatur sofort auf den Wert absinken, welcher den Zentren zukommt, die bei dieser Temperatur noch eine genügend kleine Verweilzeit besitzen. Da dies nicht zu beobachten ist, der Photostrom vielmehr erst während der Energieaufnahme aus dem bestrahlenden Licht absinkt, muß man annehmen, daß auch das Emissionsvermögen der Zentren kleiner Verweilzeit durch die Anregung der Zentren großer Verweilzeit herabgemindert wird, so daß man also mit dem Ermüdungseffekt zunächst die Abnahme des Emissionsvermögens der Zentren kleiner Verweilzeit mißt und damit indirekt die relative Zahl der angeregten

[1]) Es wäre jedoch auch denkbar, daß die *Elektronen* durch einen Wärmestoß oder Rotbestrahlung in die Lage versetzt werden, die Energie der angeregten Zentren aufnehmen zu können.

Zentren großer Verweilzeit, falls jene Abnahme proportional der Zahl dieser Zentren ist.

Dieser Erklärung scheint zunächst die Tatsache zu widersprechen, daß der Photostrom bei Zimmertemperatur, der in Fig. 5 rechts und links der einzelnen Kurven eingetragen ist, nicht größer ist, als der anfängliche Elektronenstrom bei der Temperatur der flüssigen Luft, bei der die Zentren großer Verweilzeit für die Emission fortfallen würden. Es ist jedoch sehr wohl möglich, daß deren Zahl so klein ist, daß sich der von ihnen bei Zimmertemperatur zusätzlich gelieferte Strom prozentual nicht bemerkbar macht. Trotzdem könnten sie im angeregten Zustand die Emissionsfähigkeit der Zentren geringer Verweilzeit bei tiefer Temperatur merkbar herabsetzen[1]).

Um die Brauchbarkeit der gegebenen Erklärung zu prüfen, haben wir versucht, den *Ermüdungsvorgang* und das *zeitliche Absinken der zusätzlichen Emission bei Rotbelichtung* der angeregten Oberfläche *quantitativ* darzustellen[2]). Nimmt der anfängliche Photostrom i_0 zur Zeit $t = 0$ durch die Bestrahlung mit dem Lichte eines der selektiven Maxima bis auf den Endwert i_∞ ab, so ist die Abnahme $i_0 - i_\infty$ nach unseren obigen Vorstellungen proportional der Zahl der nach $t = \infty$ angeregten und damit der zu Anfang vorhandenen anregbaren Zentren. Die jeweilige Abnahme $i_0 - i$ des Photostromes ist proportional der Anzahl der zur Zeit t jeweils angeregten Zentren und die jeweils vorhandene Differenz $i - i_\infty$ ist der zur Zeit t noch vorhandenen Zahl anregbarer Zentren proportional.

Da es sich bei der *Anregung* um einen *monomolekularen* Vorgang handelt, ist die zeitliche Verminderung der Zahl *anregbarer* Zentren proportional der zur Zeit t noch vorhandenen Zentrenzahl, also

$$\frac{\mathrm{d}\,(i - i_\infty)}{\mathrm{d}\,t} = -k_1 \cdot (i - i_\infty). \tag{1}$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt für die Abhängigkeit der Photoemission von der Belichtungsdauer bei Bestrahlung mit dem Lichte eines der Maxima

$$i - i_\infty = (i_0 - i_\infty) \cdot e^{-k_1 t}, \tag{2}$$

da zur Zeit $t = 0$ i gleich i_0 ist.

---

[1]) Außerdem wird die Emissionsfähigkeit an den Stellen der Maxima durch Temperaturerniedrigung *erhöht*, wie die Empfindlichkeitskurven in den Fig. 14 und 15 erkennen lassen. — [2]) Auch experimentell läßt sich diese Erklärung noch weiter prüfen. So sollte die Zahl der Zentren großer Verweilzeit mit abnehmender Temperatur anwachsen; in der Tat nimmt der Ermüdungseffekt noch beträchtlich zu, wenn man von 83° auf 20° abs. abkühlt. Ferner sollte die Zusatzenergie der *zusätzlichen* Elektronen bei Rotbestrahlung der angeregten Oberfläche gleich der Anregungsenergie sein; auch dies ist, soweit man vorläufigen Versuchen entnehmen kann, der Fall.

Bei der *Rotausleuchtung* müßte die Abgabe der Anregungsenergie an ein Elektron und damit die zusätzliche Emission durch den Zusammenstoß eines angeregten Zentrums und eines Elektrons erfolgen. Die Zahl der zur Zeit t noch vorhandenen durch solche Prozesse emittierbaren Elektronen ist proportional $i - i_\infty$, wenn i jetzt den Photostrom bei der Rotausleuchtung bedeutet. Auch die Zahl der zur Zeit t noch vorhandenen angeregten Zentren ist $i - i_\infty$ proportional. Da nun die zeitliche Verminderung der zur Zeit t vorhandenen *angeregten* Zentren $\frac{d(i - i_\infty)}{dt}$ bei dem *bimolekularen* Prozeß der Ausleuchtung sowohl der vorhandenen Zentrenzahl als auch der Zahl emittierbarer Elektronen proportional ist, folgt

$$\frac{d(i - i_\infty)}{dt} = -k_2 (i - i_\infty)^2. \tag{3}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man für die zeitliche Abnahme der zusätzlichen Emission bei Rotausleuchtung der angeregten Oberfläche die Beziehung

$$i - i_\infty = \frac{1}{k_2 t + \frac{1}{i_0 - i_\infty}}. \tag{4}$$

Die Brauchbarkeit der Gleichungen (2) und (4) prüften wir, indem wir die Ermüdungs- und Ausleuchtungskurven der Kalium-Naphthalin-Kaliumoberflächen durch beide Gleichungen darzustellen versuchten. In den Fig. 11 bis 13 sind jedesmal in der unteren Hälfte die nach Gleichung (2) berechnete Exponentialfunktion und die beobachteten Meßpunkte, in der oberen Hälfte die nach Gleichung (4) berechnete quadratische Funktion und die Meßpunkte eingetragen.

Wie Fig. 11 erkennen läßt, vermag man die *Ermüdung* bei Bestrahlung mit dem Lichte (420 mμ) des langwelligen Maximums am besten mittels der *Exponentialfunktion* wiederzugeben; der quadratischen Funktion schmiegen sich die Meßpunkte nur in einem begrenzten Bereiche an. Auch die Ermüdung durch Bestrahlung mit dem Lichte des kurzwelligen Maximums gehorcht der Exponentialfunktion, wie Fig. 12 zeigt.

Die *Ausleuchtung* der angeregten Zentren durch Rotbestrahlung läßt sich hingegen am besten mit Hilfe der *quadratischen* Funktion darstellen, die sich den Meßpunkten ausgezeichnet anpaßt, wie man aus Fig. 13 ersieht. Der Wert $i_\infty = 3{,}87$, dem i für $t = \infty$ zustrebt, stimmt mit dem direkt gemessenen, der ohne vorhergehende kurzwellige Bestrahlung erhalten wurde (Kurve 3 in Fig. 10) überein.

Unsere obigen Vorstellungen haben durch diese Überlegungen an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Es ist natürlich möglich, daß sie in Einzelheiten noch geändert werden müssen. Man könnte sich die Energieaufnahme und -abgabe z. B. auch mit einem rein *photochemischen* Vorgang gekoppelt denken, etwa durch die Dissoziation von Molekeln unter der Einwirkung der Strahlung der Maxima und die Wiedervereinigung der Dissoziationsprodukte unter dem Einfluß eines Wärmestoßes oder der Rotbestrahlung. Bei der Wiedervereinigung würde die Dissoziationsenergie an Elektronen abgegeben, die nunmehr die Austrittsarbeit zu leisten vermögen und deshalb die Kathodenoberfläche verlassen; in ähnlicher Weise, wie bei gewissen chemischen Prozessen freie Elektronen auftreten[1]).

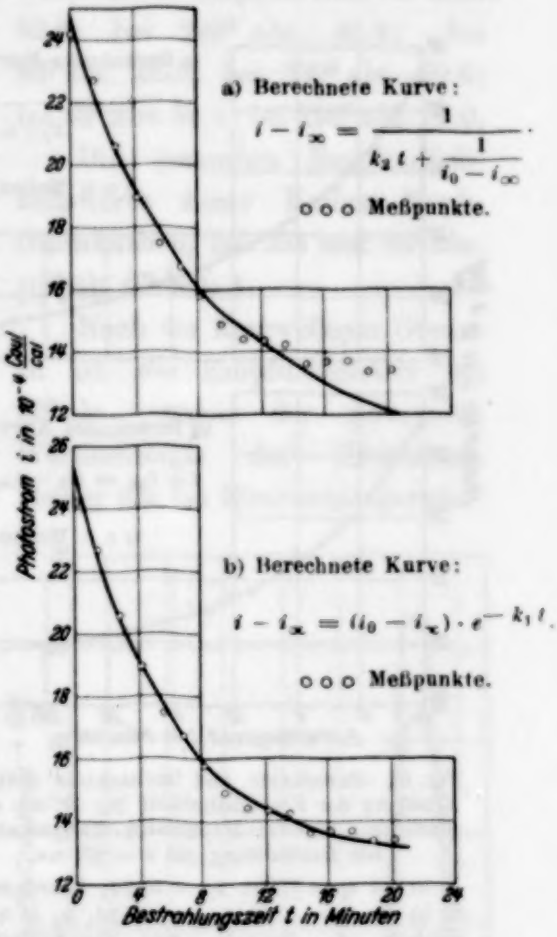


Fig. 11. Berechnete und beobachtete zeitliche Abnahme der Empfindlichkeit für 420 mμ einer gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei Bestrahlung mit $\lambda = 420$ mμ.

In a) ist $i_0 = 25{,}08$, $i_\infty = 6{,}52$, $k_2 = 0{,}00624$; in b) ist $i_0 = 25{,}33$; $i_\infty = 12{,}83$; $k_1 = 0{,}1716$ (wobei als Einheit der Empfindlichkeit 10^{-4} Coul/cal verwendet ist).

Man könnte vermuten, daß ein engerer Zusammenhang bestünde zwischen dem geschilderten Anregungseffekt und den von De Boer und Teves bei Zimmertemperatur beobachteten[2]) Ermüdungserscheinungen an zusammengesetzten Photokathoden mit Cäsiumoxyd-Zwischenschichten und eingelagerten Cäsiumatomen. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein. Die Empfindlichkeit der Photokathoden von De Boer und Teves nimmt zwar auch bei Belichtung ab, jedoch nur von 600 bis 700 mμ an nach langen Wellen zu bei Bestrahlung mit weißem Licht. Die Ermüdung ist bei größerem Stromdurchgang deutlicher als bei geringerer Stromentnahme, sie ist stark spannungsabhängig und um so kräftiger, je kurz-

[1]) Vgl. F. Haber u. G. Just, ZS. f. Elektrochem. **16**, 275, 1910; **20**, 494, 1914. — [2]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **74**, 604, 1932.

welliger das bestrahlende Licht ist. Das spektrale Maximum zeichnet sich in keiner Weise durch einen besonders starken Ermüdungseinfluß aus.

Wahrscheinlich ist dieser Ermüdungseffekt auf den inneren Photoeffekt in der Oxydzwischenschicht zurückzuführen. In dieser werden durch die Belichtung Elektronen freigemacht, die beim Abwandern positive Restladungen zurücklassen. Durch einen solchen Vorgang ist die Strom- und Spannungsabhängigkeit ohne weiteres zu erklären. Auch der Einfluß der Wellenlänge ist verständlich; denn der innere Photoeffekt in der Zwischenschicht ist für blaues Licht stärker als für rotes und andererseits werden die langsamen äußeren Photoelektronen in der Nähe der langwelligen Grenze durch positive Restladungen stärker zurückgehalten, als die durch kurzwelliges Licht ausgelösten. Die von De Boer und Teves gefundene stärkere Ermüdung bei niedriger Temperatur ist durch die *geringere* Beweglichkeit zu erklären, welche die Neutralisation der positiven Restladungen verzögert.

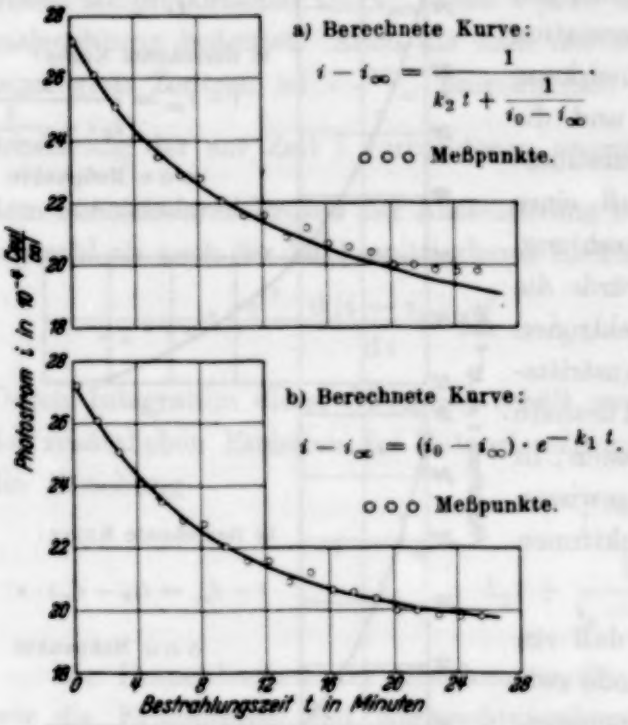


Fig. 12. Berechnete und beobachtete zeitliche Abnahme der Empfindlichkeit für 297 mμ einer gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei Bestrahlung mit $\lambda = 297$ mμ.
In a) ist $i_0 = 27{,}38$; $i_\infty = 15{,}34$; $k_2 = 0{,}00681$; in b) ist $i_0 = 27{,}26$; $i_\infty = 19{,}43$; $k_1 = 0{,}1143$ (wobei als Einheit der Empfindlichkeit 10^{-4} Coul/cal verwendet ist).

e) Der Einfluß der Temperatur auf die Form der Empfindlichkeitskurve zusammengesetzter Photokathoden. Die Auslöschung der angeregten Zentren durch Rotbestrahlung ermöglicht die Untersuchung der Veränderung der *Empfindlichkeitskurve* einer zusammengesetzten Photokathode durch Abkühlung auf *tiefe Temperaturen*. Während wir vor dem Auffinden des Anregungseffektes bei der Temperatur der flüssigen Luft unübersichtliche und nicht reproduzierbare Werte für die spektrale Empfindlichkeit erhielten, waren die Resultate einwandfrei, nachdem wir erkannt hatten, daß man die Anregung durch Verwendung geringer Lichtintensitäten

möglichst herabdrücken und die Kathode nach jeder Messung durch Rotbestrahlung in den Ausgangszustand zurückversetzen muß. Hierbei ergaben sich z. B. für die Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalinkathode bei $\lambda = 297$ mμ nacheinander die folgenden Werte in 10^{-4} Coul/cal: bei 83° abs. 62,2; bei 293° abs. 49,9; bei 83° abs. 62,8; bei 293° abs. 50,6; bei 83° abs. 63,4; bei 293° abs. 50,0.

Die gesamten Empfindlichkeitswerte dieser Kalium-Naphthalinkathode bei 293 und 83° abs. enthält Tabelle 1.

Nach der langwelligen Grenze zu ist die Empfindlichkeit bei 83° abs. wegen der geringeren Wärmeenergie der Elektronen kleiner als bei Zimmertemperatur.

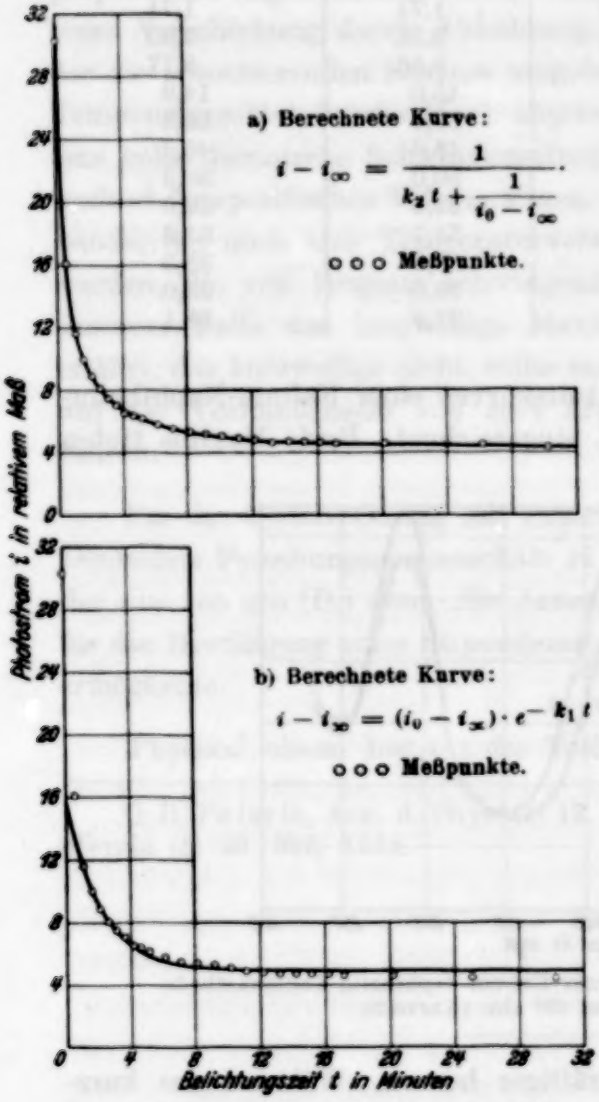


Fig. 13. Berechnete und beobachtete zeitliche Abnahme des mit rotem Licht erhaltenen relativen Photostroms bei Rotausleuchtung einer durch vorhergehende kurzwellige Bestrahlung angeregten gekühlten Kalium-Naphthalinkathode. In a) ist $i_0 = 31{,}41$; $i_\infty = 3{,}87$; $k_2 = 0{,}0770$; in b) ist $i_0 = 16{,}09$; $i_\infty = 4{,}92$; $k_1 = 0{,}4725$.

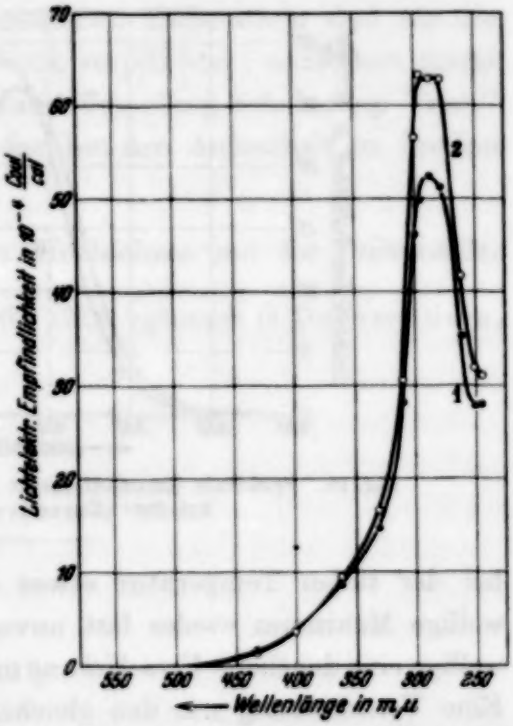


Fig. 14. Spektrale Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalinkathode bei 293° (Kurve 1) und 83° abs. (Kurve 2).

Das *spektrale Maximum* hingegen hebt sich bei der tiefen Temperatur *steiler* heraus als bei 293° abs., wie man aus Fig. 14 ersieht. Eine Verschiebung des Maximums durch die Abkühlung ist *nicht* zu erkennen.

Tabelle 1. Lichtelektrische Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalinkathode bei 293 und 83° abs.

Wellenlänge λ in mμ	Lichtelektrische Empfindlichkeit in 10^{-4} Coul/cal bei			
	293° abs.	83° abs.	293° abs.	293° abs. (Mittelwerte)
435,8	1,72	1,49	1,71	1,71
404,7	3,90	3,69	3,95	3,93
365,5	8,97	9,56	8,56	8,77
334,1	14,7	16,7	15,0	14,9
313,2	28,2	30,7	28,3	28,3
302,2	46,1	56,7	46,6	46,4
296,7	50,6	63,4	50,0	50,3
289,3	52,6	62,9	52,6	52,6
280,3	51,5	62,8	51,1	51,3
265,5	35,2	41,8	35,7	35,5
254,0	28,0	32,2	28,0	28,0
248,2	28,4	31,3	27,8	28,1

In Fig. 15 sind die Empfindlichkeitskurven einer Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei 293 und 83° abs. eingezeichnet. Beide Maxima treten

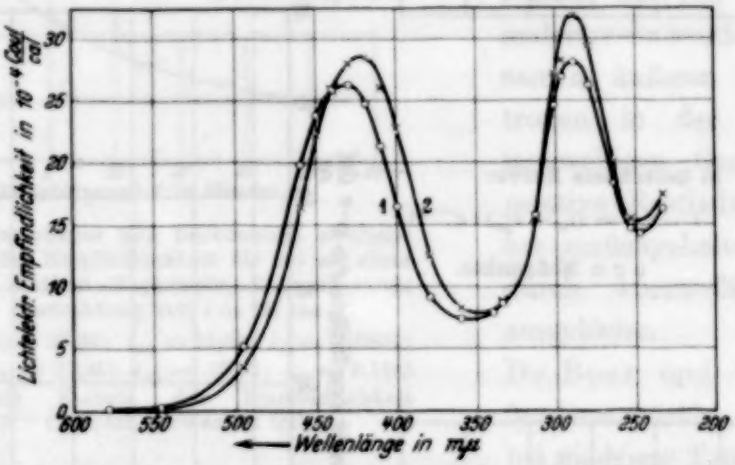


Fig. 15. Spektrale Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei 293° (Kurve 1) und 83° abs. (Kurve 2).

bei der tiefen Temperatur etwas kräftiger hervor. Während das kurzwellige Maximum wieder fast unverschoben geblieben ist, zeigt das langwellige eine deutliche *Verschiebung* nach kurzen Wellen um 10 mμ (0,07 Volt). Eine Verschiebung um den gleichen Energiebetrag hätte das kurzwellige Maximum von 290 bis 285 mμ rücken lassen, was sicher *nicht* eingetreten ist.

Das verschiedenartige Verhalten der beiden Maxima bei Abkühlung läßt vermuten, daß diese nicht denselben absorbierenden Zentren zuzuordnen sind, wie folgende Überlegung zeigt. Nach der heutigen Ansicht geben die spektralen Maxima Absorptionsbanden einzelner Zentren

der Kathodenoberfläche wieder. Die Verschiebung von Absorptionsbanden bestimmter Zentren eines festen Körpers durch Temperaturänderung ist nun nach Peierls in ähnlicher Weise von der Temperatur abhängig, wie die thermische Energie ihrer Umgebung, der sie in guter Annäherung proportional angenommen werden kann[1]). Erfährt eine Absorptionsbande *keine* Verschiebung durch Abkühlung, so ist also die thermische Energie der die absorbierenden Zentren umgebenden Teilchen in dem betreffenden Temperaturgebiet bereits stark abgesunken, d. h. diese Teilchen besitzen eine hohe thermische Schwingungsfrequenz, wie wir aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme wissen. Andererseits sollte eine Absorptionsbande, die noch eine Temperaturverschiebung zeigt, Zentren zugeordnet werden, die von langsam schwingenden Teilchen umgeben sind. Da in unserem Falle das langwellige Maximum eine Temperaturverschiebung erfährt, das kurzwellige nicht, sollte man also die beiden spektralen Maxima auf das Vorhandensein von *zwei* Arten absorbierender Zentren zurückführen.

Für die Unterstützung mit experimentellen Hilfsmitteln sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet; außerdem dankt der eine von uns (D.) dem „Sir James Caird Travelling Scholarship Trust" für die Bewilligung eines Stipendiums, das ihm den Aufenthalt in Breslau ermöglichte.

Physikal.-chem. Institut der Techn. Hochschule und der Universität.

[1]) R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **13**, 905, 1932; vgl. auch O. Deutschbein, ebenda (5) **20**, 828, 1934.

Untersuchungen über Elektrophotophorese an Antimon.

Von **Gisela Isser** und **Alfred Lustig** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1935.)

Unter Elektrophotophorese versteht man die von Ehrenhaft und seinen Mitarbeitern untersuchte Erscheinung, daß ungeladene submikroskopische Probekörper in einem intensiven Lichtstrahl unter Einwirkung eines elektrischen Feldes Bewegungen in der Feldrichtung oder entgegengesetzt zeigen. In vorliegender Arbeit wurde diese Erscheinung an Antimonpartikeln eingehend untersucht. Ähnlich wie bei den Messungen von Selner an Tellur, nimmt auch hier an Antimon die elektrophotophoretische Geschwindigkeit mit steigender Feldstärke zu und erreicht einen Sättigungswert. Eine eingehende Untersuchung der Sättigung bis zu Feldstärken von 85 absoluten elst. Einheiten ergab eine völlige Konstanz der elektrophotophoretischen Geschwindigkeit im Sättigungsgebiet. Ferner wurde gefunden, daß bei der Variation der Lichtintensität eine merkliche Unstetigkeit der Änderung der elektrophotophoretischen Geschwindigkeit nicht auftritt. Messungen im ultraroten Licht zeigen ebenfalls den elektrophotophoretischen Effekt in starkem Maße. Die Untersuchungen der Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft vom Gasdruck lieferten bei Antimon ganz ähnliche Resultate, wie sie seinerzeit an Tellur gefunden worden waren. Aus der Konstanz der Elektrophotophorese bei höheren Feldstärken, aus der stetigen Abhängigkeit von der Lichtintensität, sowie aus dem Vorhandensein des Effektes auch bei Verwendung ultraroten Lichtes, muß geschlossen werden, daß die Erklärung der Elektrophotophorese als Bewegung von Probekörpern, die von einer Ionenwolke umgeben sind, mit den Experimenten in Widerspruch steht.

1. Einleitung.

Die Erscheinung, daß ungeladene submikroskopische Partikeln in einem konzentrierten Lichtstrahl bei Anlegen eines elektrischen Feldes sich in oder gegen die Feldrichtung bewegen[1]), wurde von Ehrenhaft Elektrophotophorese genannt. Später wurden nun verschiedene Substanzen auf diese Erscheinung hin untersucht. Dabei ergab sich, daß nicht alle Materialien diese Erscheinung zeigen. Selner[2]) untersuchte systematisch eine größere Anzahl von Materialien daraufhin, ob sie Elektrophotophorese aufweisen. Bis jetzt wurde der Effekt gefunden an Se, Te, J, Sb, Bi, As,

---

[1]) G. Placzek, ZS. f. Phys. **49**, 601, 1928; F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **31**, 478, 1930 und C. R. **190**, 263, 1930; F. Ehrenhaft, M. Reiss u. E. Wasser, ZS. f. Phys. **60**, 754, 1930. Vergleiche auch die schon viel früher erschienene Mitteilung von F. Ehrenhaft u. K. Konstantinowsky, Anz. d. Wien. Akad. d. Wiss. Nr. 9 vom 18. März 1920, in der es heißt: „Denn ein Probekörper, der durch Gravitations- oder elektrische Kräfte quer durch einen Lichtstrahl gezogen wird, wird beim Eintritt in den Lichtstrahl in seiner Bewegung gehemmt und beim Verlassen desselben beschleunigt". — [2]) P. Selner, ZS. f. Phys. **71**, 658, 1931.

Fe, Ni. Keinen Effekt beobachtete man bei der Prüfung von Öl, S, P, verdampftem Salmiak und Hg[1]). Ferner untersuchte Selner an Te, einem Material, das schon bei geringer Feldstärke einen starken elektrophotophoretischen Effekt zeigt, die Abhängigkeit der auftretenden Kraft von der Feldstärke. Er fand, daß die Geschwindigkeit der Bewegung bei konstanter Beleuchtung mit wachsender elektrischer Feldstärke zunimmt, aber nicht proportional der Feldstärke, sondern bei einer bestimmten Größe der Feldstärke einem Sättigungswert zustrebt. Von Wilflinger[2]) wurde die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität und vom Gasdruck untersucht. Sie verwendete als Untersuchungsmaterial ebenfalls Tellur. Die Versuche ergaben, daß die elektrophotophoretische Kraft bei einem bestimmten Gasdruck ein Maximum aufweist. Weiter wurde aus diesen Messungen gefolgert, daß die elektrophotophoretische Kraft im untersuchten Intensitätsbereich der Lichtintensität proportional ist. Wilflinger versuchte auch die Größe der Feldstärke, bei der die elektrophotophoretische Kraft ihren Sättigungswert erreicht, in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck zu bestimmen. Die Sättigungsfeldstärke ergab sich bei ein und demselben Probekörper als unabhängig vom Druck.

Die Versuche über Elektrophotophorese wurden entweder an solchen Probekörpern vorgenommen, die gewöhnliche Photophorese[3]), das ist die Bewegung in oder entgegengesetzt der Richtung des Lichtes, fast gar nicht oder nur schwach zeigten, oder aber man mußte, wenn der Probekörper merkliche Photophorese zeigte, diese dadurch kompensieren, daß man von beiden Seiten gleichzeitig mit intensivem Licht beleuchtete.

Wenn schon die Ausdeutung der gewöhnlichen Photophorese auf außerordentliche Schwierigkeiten stößt und diese Erscheinung nicht einmal qualitativ in befriedigender Weise erklärt werden konnte, so gilt dies in wesentlich erhöhtem Maße für die Erscheinung der Elektrophotophorese. Es existieren bis jetzt zwei grundsätzlich verschiedene Arten der theoretischen Deutung der Elektrophotophorese. So wie man versucht hatte, die gewöhnliche Photophorese als Radiometerwirkung auszudeuten, so versuchte man dies auch mit der Elektrophotophorese. Hierzu mußte man nun ad hoc eine allerdings experimentell noch nicht begründete Zusatzannahme treffen, daß nämlich der sogenannte Akkommodationskoeffizient in einem elektrischen Felde eine Änderung erfährt[4]).

---

[1]) Eine Zusammenfassung des gesamten experimentellen und theoretischen Materials findet sich bei M. Reiss, Phys. ZS. **33**, 197, 1932. — [2]) E. Wilflinger, ZS. f. Phys. **71**, 666, 1931. — [3]) F. Ehrenhaft, Wiener Ber. **119** [2a], 835, 1910. — [4]) F. Ehrenhaft, M. Reiss, E. Wasser, ZS. f. Phys. **67**, 519, 1931.

Eine zweite, ganz anders geartete Ausdeutung der Elektrophotophorese, die gleichzeitig auch das Auftreten von Ladungen kleiner als das Elektron erklären soll, stammt von Sitte[1]). Sitte nimmt an, daß das intensive Licht eine Elektronenemission des Probekörpers durch Photoeffekt oder durch glühelektrischen Effekt hervorrufe, die des weiteren die Bildung einer Ionenwolke in der Umgebung des Probekörpers zur Folge habe. Erstens soll nach Sitte diese Ionenwolke, analog den Ionenkräften in der Theorie der starken Elektrolyte, die Beweglichkeit des Probekörpers verkleinern, zweitens soll die bei den Experimenten wirksame elektrische Ladung die Gesamtladung des Probekörpers und der Ionenwolke darstellen. Die Elektrophotophorese soll nun so zustande kommen, daß eine erhöhte Elektronenemission erfolgt, wenn der im schwachen Licht ungeladene Probekörper in den intensiven Lichtstrahl kommt; dadurch würde eine Veränderung der Gesamtladung (Ladung plus Ionenwolke) hervorgerufen. Der Probekörper läuft daher im Felde wie ein gewöhnlich geladenes Teilchen. Die Erscheinung der Sättigung erklärt Sitte dadurch, daß bei steigender Feldstärke die Ionenwolke immer weiter und weiter abgeschleppt und infolge der stärkeren Wirksamkeit der Ionenwolke die Beweglichkeit des Probekörpers immer mehr und mehr verkleinert wird. Wenn das intensive Licht ausgeschaltet wird, soll der Probekörper zu seinem früheren Gleichgewichtszustand, das ist Gesamtladung gleich Null, zurückkehren. Auf die Umstände, die der Annahme einer Ionenwolke um den Probekörper und der ihr zugeschriebenen Wirkung entgegenstehen, soll hier nicht näher eingegangen werden, da dies bereits an anderen Orten ausführlich besprochen wurde[2]). Wie weit aber die vorliegenden Versuche, insbesondere, was die Deutung der Elektrophotophorese betrifft, mit der von Sitte vertretenen Anschauung vereinbar sind, wird an der betreffenden Stelle ausgeführt werden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es vor allem, quantitative Untersuchungen der Elektrophotophorese an einem anderen Material als Tellur durchzuführen. Ferner sollten genauere Untersuchungen der Erscheinung der Sättigung vorgenommen, sowie Beobachtungen mit ultrarotem Licht angestellt werden. Schließlich sollten auch gewisse Versuche gemacht werden, die einen Anhaltspunkt für die Brauchbarkeit der ionentheoretischen Erklärung für das Zustandekommen des Effektes ergeben.

---

[1]) K. Sitte, Phys. ZS. **34**, 473, 1933. — [2]) A. Lustig u. M. Reiss, Phys. ZS. **35**, 340, 1934; vgl. auch K. Sitte, ebenda **35**, 345, 1934.

II. Versuchsanordnung.

Die Messungen wurden an einer Ehrenhaftschen Versuchsanordnung zur Beobachtung submikroskopischer Teilchen durchgeführt. Von einer genauen Beschreibung der Apparatur soll abgesehen werden, da eine solche an zahlreichen Orten bereits erfolgt ist[1]). Der verwendete Kondensator hatte Messingplatten von 9 mm Durchmesser, die eine Distanz von 2,257 mm bis einschließlich Partikel 106 hatten. Während der Messung der Probekörper 108 bis 113 betrug die Plattendistanz 0,97 mm, bei den Probekörpern 116 bis 121 bloß 0,457 mm.

Als Lichtquelle wurden kurzfädige Glühlampen (600 Watt) benutzt. Als Beleuchtungsobjektive und als Beobachtungsobjektiv dienten Objektive Reichert 3, als Beobachtungsokular ein Zeiss 4, das mit einem Raster versehen war, dessen Teilungsstriche einem Abstand von $10{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm entsprachen. Als Suspensionsmittel wurde Stickstoff verwendet, der käuflichen Stahlbomben entnommen wurde und eine komplette Gasreinigungsanlage zu passieren hatte. Ebenso war es in bekannter Weise möglich, den Gasdruck im Kondensator stufenweise von Atmosphärendruck bis zu tieferen Drucken und wieder zurück zu verändern. Zur Herstellung der Teilchen wurde chemisch reines Antimon (Kahlbaum-Präparat) verwendet, das in einem Quarzröhrchen erhitzt wurde. Die verdampfte Substanz kondensiert im Gase und durch einen langsamen Gasstrom gelangen die Partikeln in den Kondensator[2]).

III. Meßmethode.

Wegen der Schwankungen infolge der Brownschen Bewegung wurde immer aus je 20 Zeiten die Geschwindigkeit berechnet. Zuerst wurden von jeder Partikel im intensiven Lichte Fallzeiten und dann Steigzeiten im elektrischen Felde bei verschiedenen Feldstärken gemessen, und zwar so, daß bei einer bestimmten Feldstärke mit der Messung begonnen und diese dann bei einer Anzahl von größeren und zurückgehend wieder bei einer Anzahl von kleineren Feldstärken weiter durchgeführt wurde. Außerdem wurden in der Mitte und am Ende jeder Messung, soweit die Partikel nicht verlorengegangen war, nochmals Fallzeiten gemessen. Wenn nämlich die Fallzeiten am Ende der Messung mit denen am Anfang übereinstimmten, ist dies ein Beweis dafür, daß sich die Masse des Probekörpers während der Messung nicht geändert hat.

---

[1]) Vgl. z. B. A. Lustig u. A. Söllner, ZS. f. Phys. **79**, 823, 1932. —
[2]) Frau Dr. E. Schneyer danken wir bestens für ihre Hilfe bei den Messungen.

Folgende bekannte Formeln ermöglichten die Auswertung der experimentellen Resultate: Geschwindigkeit v ist gleich wirkender Kraft P mal der Beweglichkeit B des Probekörpers. $v = P \cdot B$.

Für den Fall der freien Fallgeschwindigkeit erhalten wir dann die Formel $v_f = B \cdot mg$.

Für die Elektrophotophorese, die entgegengesetzt der Schwerkraft gerichtet ist, läßt sich die Steiggeschwindigkeit durch $v_{st} = B(K - mg)$ ausdrücken, wobei K die elektrophotophoretische Kraft bedeutet.

Bei den Messungen bei ein und demselben Druck (Atmosphärendruck) wurde die Größe $B \cdot K = v_{elph}$ als Maß für die Elektrophotophorese verwendet. Sie ist gleich dem von der Elektrophotophorese herrührenden Geschwindigkeitsanteil. Es ist $B \cdot K = v_f + v_{st}$.

Die Abhängigkeit der Größe v_{elph} von der Feldstärke wurde graphisch festgehalten; diese Größe ergibt, da B bei ein und demselben Gasdruck konstant ist, bis auf diese multiplikative Konstante B nichts anderes als die Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft von der Feldstärke.

IV. Besprechung der Messungen.

Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft von der Feldstärke. Die Messungen an ungeladenen Antimonpartikeln bei verschiedenen elektrischen Feldstärken gaben ähnliche Resultate wie die Messungen von Selner[1]) an Tellur. Bei kleinen Feldstärken steigt die elektrophotophoretische Kraft mit wachsender Feldstärke stark an, dann wird der Anstieg mit steigender Feldstärke flacher und scheint einer Sättigung zuzustreben.

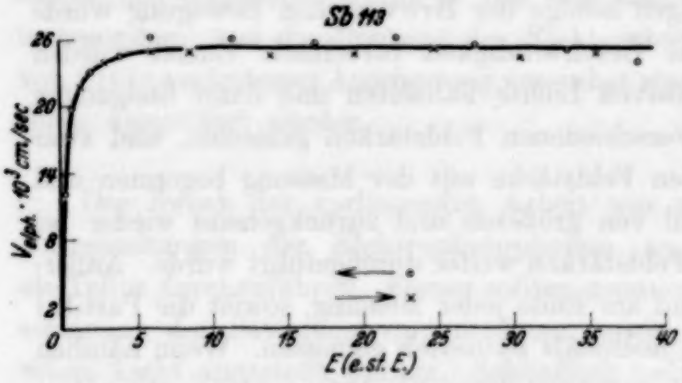


Fig. 1.

Es war nun wichtig festzustellen, ob es sich hier wirklich um eine Sättigungserscheinung handelt. Es war daher notwendig, bei den Messungen möglichst hohe Feldstärken zu verwenden. Mangels einer höheren Spannungsquelle wurde die Erhöhung der Feldstärke durch Verkleinern der Plattendistanz des Kondensators auf 0,97 bzw. 0,457 mm erreicht. Die höchste bei diesen Messungen er-

[1]) P. Selner, a. a. O.

reichte Feldstärke betrug etwa 85 absolute elektrostatische Einheiten, das sind also ungefähr 25000 Volt/cm. Diese Messungen ergaben eine innerhalb der Meßfehler völlige Konstanz der elektrophotophoretischen Kraft im Gebiete zwischen 10 und 85 elektrostatischen Einheiten. Der

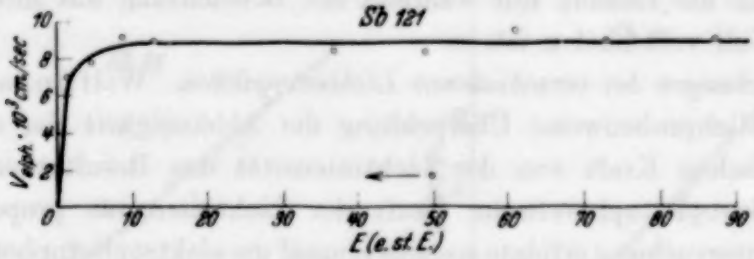


Fig. 2.

Raumersparnis wegen seien im folgenden aus dem umfangreichen Material nur zwei Kurven wiedergegeben, aus denen das obige Ergebnis klar hervorgeht (Fig. 1 und 2).

Die Tatsache, daß, wie dies aus den Messungen hervorgeht, die elektrophotophoretische Kraft bei hohen Feldstärken konstant ist, läßt es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß der eingangs besprochene ionentheoretische Ausdeutungsversuch für die ganze Erscheinung nicht brauchbar ist. Wäre nämlich die Elektrophotophorese nichts anderes wie eine Bewegung eines geladenen Teilchens im elektrischen Felde, so müßte bei gleichbleibender Ladung die elektrophotophoretische Geschwindigkeit der Feldstärke proportional sein. Die Erscheinung der Sättigung sucht Sitte[1]) dadurch zu erklären, daß er annimmt, die den Probekörper umgebende Ionenwolke werde mit stärker werdendem Feld immer mehr und mehr abgeschleppt und hierdurch die Beweglichkeit des Probekörpers immer weiter und weiter verkleinert. Für die elektrophotophoretische Geschwindigkeit müßte gelten: $v_{elph} = eEB$ (e = Ladung, E = Feldstärke). Experimentell ergibt sich, daß dieser Ausdruck für die hohen Feldstärken von der Feldstärke unabhängig ist, das hieße aber, daß das Produkt aus Ladung mal Beweglichkeit bei hohen Feldstärken immer der Feldstärke umgekehrt proportional ist. Nimmt man nur quantenhafte Ladungssprünge an, so erscheint es vollkommen unverständlich, wie eine derart einfache, experimentell gut reproduzierbare Beziehung zwischen Ladung und Beweglichkeit einerseits und äußerer Feldstärke andererseits zustande kommen soll. Hieraus erhellt wohl mit großer Deutlichkeit, daß die von Sitte gegebene Erklärung der Elektrophotophorese nicht in der Lage ist, den experimen-

[1]) K. Sitte, a. a. O.

tellen Ergebnissen gerecht zu werden. Aber darüber hinaus zeigen die Ergebnisse obiger Versuche, daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß es sich bei der Elektrophotophorese überhaupt um ponderomotorische Wirkungen eines elektrischen Feldes auf geladene Teilchen handelt, auch wenn man annimmt, daß die Ladung nur während der Beleuchtung mit intensivem Licht von Null verschieden ist.

Untersuchungen bei verschiedenen Lichtintensitäten. Wilflinger[1]) hat durch eine stichprobenweise Überprüfung die Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft von der Lichtintensität das Resultat erhalten, daß die elektrophotophoretische Kraft der Lichtintensität proportional sei. Diese Untersuchung erfolgte so, daß einmal die elektrophotophoretische Geschwindigkeit desselben Teilchens bloß unter Bestrahlung mit der linken Lampe, hierauf unter Bestrahlung der rechten Lampe allein und schließlich bei Bestrahlung mit beiden Lampen gemessen wurde. Es zeigte sich, daß die elektrophotophoretische Kraft, die unter Wirkung beider Lampen resultierte, sich genau additiv zusammensetzte aus den Geschwindigkeiten, die durch die Wirkung jeder Lampe allein zustande kamen. Allerdings ist diese Tatsache kein stichhaltiger Beweis dafür, daß die elektrophotophoretische Kraft der Lichtintensität proportional ist, denn da man über den Mechanismus dieses Effektes so gut wie gar nichts weiß, konnte die oben erwähnte Additivität der Geschwindigkeit einfach darauf zurückzuführen sein, daß die Wirkung der Bestrahlung von links und die Wirkung der Bestrahlung von rechts zwei unabhängige ponderomotorische Kräfte erzeugen, die sich dann additiv überlagern. Es ist keineswegs von vornherein sicher, daß die Bestrahlung mit den Lampen von beiden Seiten in ihrer physikalischen Wirkung mit jener übereinstimmt, die eine einseitige Beleuchtung hätte, deren Intensität gleich der Summe der beiden Intensitäten ist, und deren Spektralverteilung dieselbe wäre. In der vorliegenden Arbeit mußte auf eine exakte Variation der Lichtintensität wegen der außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten verzichtet werden. Die einfachste Art, eine reproduzierbare Variation der Intensität durchzuführen, besteht darin, die Stromstärke der Lampen zu variieren. Natürlich ist dabei wegen der verschiedenen Glühtemperatur die Forderung gleicher Spektralverteilung keineswegs gewahrt, was aber für die Schlüsse, die aus diesen Versuchen gezogen werden sollen, belanglos ist.

Es wurden bei einigen Probekörpern bei einer bestimmten Feldstärke, die schon in der Sättigung lag, die Elektrophotophorese bei einer größeren Anzahl von Stromstärken der beleuchtenden Lampen gemessen. Dies

[1]) E. Wilflinger, a. a. O.

hatte den Zweck, zu untersuchen, ob die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität eine innerhalb der Meßgenauigkeit stetige Funktion ergibt. Die Ergebnisse der Messungen an den Probekörpern 82 und 89, die in den folgenden Kurven (Fig. 3 und 4) wiedergegeben sind,

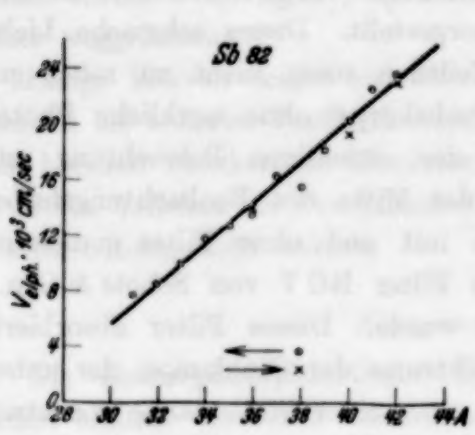


Fig. 3.

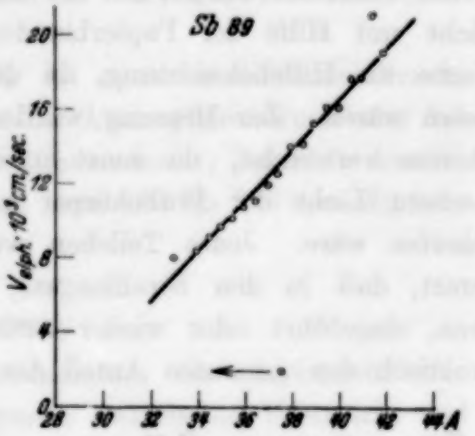


Fig. 4.

zeigen eine innerhalb der Meßfehler monotone und ohne merkliche Unstetigkeit behaftete Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Geschwindigkeit von der Lichtintensität. Von dem Standpunkt des eingangs besprochenen ionentheoretischen Deutungsversuches der Elektrophotophorese als Bewegung geladener Probekörper in einem elektrischen Feld (wobei also eine Ladungsänderung nur Vielfache der Elektronenladung betragen könnte und eine Unstetigkeit in der Größe der elektrophotophoretischen Geschwindigkeit hervorrufen müßte), wäre aus dem Ergebnis obiger Versuche zu schließen, daß die Änderung der Elektrophotophorese mit der Lichtstärke im untersuchten Bereich lediglich auf die Änderung der Beweglichkeit des Probekörpers durch Änderung der Ionenwolke zurückgeführt werden kann. Dieser Annahme widerspricht jedoch die Tatsache, daß die freien Fallgeschwindigkeiten des Probekörpers bei den verschiedenen Lichtintensitäten keineswegs systematisch voneinander verschieden sind, oder, was dasselbe bedeutet, daß die Beweglichkeit bei Änderung der Lichtstärke ungeändert bleibt. Dieses Ergebnis scheint wohl ein wichtiges Argument gegen die Sittesche Hypothese darzustellen.

Untersuchungen im ultraroten Licht. Messungen im ultraroten Licht wurden unter anderem auch deswegen angestellt, weil in diesem Gebiet eine Photoemission des Probekörpers ziemlich unwahrscheinlich ist, und damit eine der Entstehungsmöglichkeiten der Ionenwolke im Sinne des Sitteschen Deutungsversuches wegfällt.

Eine eigene Lichtquelle, die ultrarotes Licht erzeugte, wurde nicht benutzt, sondern, da der ultrarote Anteil des Lichtes der verwendeten Glühlampen sehr groß war, wurde einfach ein Glasfilter verwendet, um das sichtbare Licht zu absorbieren. Von der einen Seite wurde mit intensivem Licht beleuchtet, auf der anderen Seite wurde schwaches, diffuses Licht mit Hilfe der Papierblenden hergestellt. Dieses schwache Licht diente als Hilfsbeleuchtung, da die Teilchen sonst nicht zu sehen gewesen wären. Zur Messung wurden Probekörper ohne merkliche Photophorese verwendet, da sonst infolge der einseitigen Beleuchtung mit starkem Licht der Probekörper aus der Mitte des Beobachtungsfeldes gelaufen wäre. Jedes Teilchen wurde mit und ohne Filter gemessen, derart, daß in den Strahlengang das Filter RG 7 von Schott & Gen., Jena, eingeführt oder wieder entfernt wurde. Dieses Filter absorbiert praktisch den gesamten Anteil des Spektrums der Glühlampe, der unter einer Wellenlänge von etwa 750 mμ liegt.

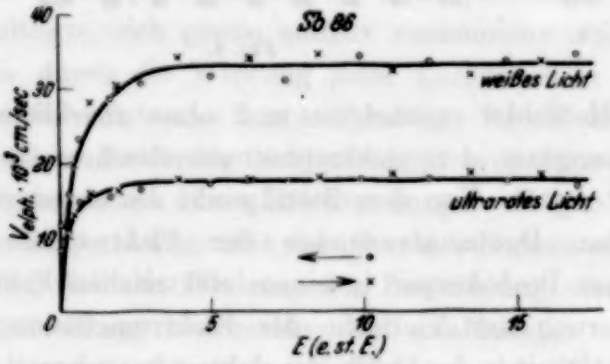


Fig. 5.

Die nebenstehende Kurve (Fig. 5) zeigt ein Beispiel der diesbezüglichen Versuchsergebnisse.

Es ergab sich bei den Messungen im ultraroten Licht das Zustreben der Elektrophotophorese zum Sättigungswert genau so wie im weißen Licht. Obwohl bei jeder Feldstärke eine Reihe von Zeiten hintereinander im ultraroten und weißen Licht gemessen worden ist, wobei an den Versuchsumständen nichts geändert wurde, zeigen die Messungen im ultraroten Licht merkwürdigerweise eine viel geringere Streuung als im weißen Licht. Bei Partikel 86 ist es gelungen, die Elektrophotophorese sowohl im weißen als auch im ultraroten Licht bei je 20 verschiedenen Feldstärken zu messen.

Eine Schwierigkeit bei den Messungen bestand überhaupt darin, daß die Elektrophotophorese nicht immer zeitlich konstant ist. Einige Probekörper konnten einfach deswegen nicht gemessen werden, da sie nach kurzer Zeit die Erscheinung plötzlich verloren. Wenn sie nicht rechtzeitig mit einem Radiumpräparat aufgeladen wurden, fielen sie an die untere Platte des Kondensators und konnten nicht weiter beobachtet werden. Nicht nur plötzliches Verschwinden der Elektrophotophorese, sondern

auch allmähliches Abnehmen der Bewegung wurde an einigen Probekörpern gefunden[1]).

Messungen bei verschiedenen Gasdrucken. Bei Untersuchungen der Druckabhängigkeit der Elektrophotophorese ergaben sich ähnliche Resultate wie bei Wilflinger[2]). Es seien daher die Kurven der Raumersparnis halber weggelassen.

Einige Kurven zeigen ein Maximum bei einem bestimmten Druck, während bei anderen Partikeln scheinbar bei Atmosphärendruck oder bei noch höheren Drucken ein Maximum zu liegen scheint; jedenfalls konnte bei diesen Teilchen im Druckintervall von etwa 150 bis 760 mm Hg kein Maximum festgestellt werden.

Zusammenfassung.

Die elektrophotophoretische Geschwindigkeit der Antimonteilchen wächst ähnlich wie bei Tellur mit steigender elektrischer Feldstärke und strebt einer Sättigung zu. Im Sättigungsgebiet ergibt sich völlige Konstanz der elektrophotophoretischen Geschwindigkeit.

Bei Änderung der Lichtintensität tritt keine merkliche Unstetigkeit der Erscheinung auf.

Bei Beleuchtung mit ultrarotem Licht zeigt sich der Effekt ebenfalls in starkem Maße

Die Messungen bei verschiedenen Gasdrucken liefern ähnliche Resultate wie die seinerzeit an Tellur gefundenen.

Aus der Konstanz der Elektrophotophorese bei höheren Feldstärken, aus der stetigen Abhängigkeit von der Lichtintensität, sowie aus dem Vorhandensein des Effektes auch im Ultrarot muß geschlossen werden, daß die Ausdeutung der Erscheinung durch eine den Probekörper umgebende Ionenwolke mit den Experimenten in Widerspruch steht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Ehrenhaft für das freundliche Interesse an unserer Arbeit. Ebenso danken wir Herrn Dr. P. Selner für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Vorbereitung der Experimente.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) Analoge Abnahme mit der Zeit zeigt sich übrigens auch bei der Photophorese; J. Mattauch, Wiener Ber. **129** [2a], 867, 1920; A. Lustig u. A. Söllner, ZS. f. Phys. **79**, 823, 1932. — [2]) E. Wilflinger, a. a. O.

Über die Polarisierbarkeit von H_2^+.

Von **Gunnar Steensholt**, z. Z. in Leipzig.

(Eingegangen am 5. März 1935.)

1. Die quantenmechanische Berechnung der Polarisierbarkeiten der Atome und Moleküle ist bekanntlich schon für Atome ein mathematisch sehr kompliziertes Problem, das nur in den einfachsten Fällen gelöst worden ist. Für Moleküle sind die Schwierigkeiten noch erheblich größer; die Berechnung ist nur in den einfachsten Fällen durchgeführt und bis jetzt in keinem einzigen Falle befriedigend gelungen[1]). Bei dieser Sachlage dürfte es erlaubt sein, ganz kurz über die Ergebnisse einer Berechnung der Polarisierbarkeiten von H_2^+ zu berichten. Unsöld[2]) hat eine Berechnung der mittleren Polarisierbarkeit von H_2^+ versucht, indem er die Störung eines Wasserstoffatoms durch einen Wasserstoffkern betrachtete, und die Beeinflussung der Polarisierbarkeit der Wasserstoffatome durch das Feld des Protons studierte. Wir wollen hier eine andere Methode benutzen, indem wir ein ursprünglich von Hylleraas[3]) für andere Zwecke ausgearbeitetes Variationsverfahren verwenden und dabei die Polarisierbarkeiten in mehr direkter Weise zu berechnen versuchen.

Wählen wir die Kernverbindungslinie als z-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems, so ist das Moment in dieser Richtung

$$\mu_z = \int u^2 z \, d\tau \Big/ \int u^2 \, d\tau. \tag{1}$$

Das Moment senkrecht zur Kernverbindungslinie wird

$$\mu_x = \mu_y = \int u^2 x \, d\tau \Big/ \int u^2 \, d\tau. \tag{2}$$

Hieraus berechnet man leicht die entsprechenden Polarisierbarkeiten, d. h. die von der Feldstärke Eins induzierten Momente.

Für die Lösung des Problems ist es somit erforderlich, die Funktion u, d. h. die Eigenfunktion des Ions im elektrischen Felde, zu berechnen. Eine exakte Berechnung scheint (wenigstens zur Zeit) unmöglich zu sein, und auch eine gute Näherung zu gewinnen ist schwierig. Wir haben dazu die oben erwähnte Methode von Hylleraas (l. c.) angewandt, die wir im folgenden noch einmal kurz auseinandersetzen wollen.

---

[1]) Vgl. G. Placzek, Handb. d. Radiologie, 2. Aufl., Bd. 6, Teil 2, und eine kleine Note des Verfassers, ZS. f. Phys. (im Erscheinen). — [2]) A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 653, 1927. — [3]) Egil A. Hylleraas, ebenda **65**, 209, 1930; H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1, Berlin 1933.

2. Das Variationsverfahren. Wir betrachten die Gleichung

$$(H_0 + \varepsilon H_1 - E)\, U = 0, \tag{3}$$

wo H_0 der ungestörte Hamiltonsche Operator ist. H_1 ist der Störungsoperator, ε der Störungsparameter, E der gestörte und E_0 der ungestörte Eigenwert. H_0 und H_1 werden als selbstadjungiert vorausgesetzt. Zur Lösung von (3) durch ein Verfahren sukzessiver Approximationen setzen wir

$$\left.\begin{aligned} E &= E_0 + \varepsilon E_1 + \varepsilon^2 E_2 + \cdots, \\ U &= U_0 + \varepsilon U_1 + \varepsilon^2 U_2 + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die ungestörte Eigenfunktion U_0 wird als bekannt und normiert vorausgesetzt. Durch Einsetzen von (4) in (3) erhält man ein Gleichungssystem, aus dem sich $E_1, E_2, \ldots, U_1, U_2, \ldots$ berechnen lassen. Man findet leicht

$$E_1 = \int U_0 H_1 U_0 \, d\tau, \tag{5}$$

das bekannte Resultat der gewöhnlichen Störungstheorie. Durch Übergang zu einem Variationsprinzip läßt sich zeigen, daß die Störungsenergie zweiter Ordnung durch den Ausdruck gegeben ist

$$\begin{aligned} E_2 = \text{Min.} = {} & 2\int U_1 H_1 U_0 \, d\tau + \int U_1 H_0 U_1 \, d\tau \\ & - E_0 \int U_1^2 \, d\tau - 2 E_1 \int U_0 U_1 \, d\tau, \end{aligned} \tag{6}$$

wo der Ausdruck auf der rechten Seite durch Variation von U_1 zu einem Minimum zu machen ist. Für die höheren Näherungen ergeben sich analoge Ausdrücke, die aber für uns nicht in Frage kommen.

Der Ausdruck (6) kann mit Vorteil dadurch umgeformt werden, daß man setzt

$$U_1 = U_0 \varphi, \tag{7}$$

wo φ in geeigneter Weise zu wählen ist. In unserem Falle erhalten wir dann

$$E_2 = \int U_0^2 (H_1 \varphi + \tfrac{1}{4} \operatorname{grad}^2 \varphi - E_1 \varphi)\, d\tau. \tag{8}$$

3. Anwendung auf H_2^+. Aus (7) und (8) wollen wir eine Näherung für die Eigenfunktion des Ions in einem elektrischen Felde F längs der z- bzw. der x- und y-Achse zu gewinnen versuchen. Wir betrachten zuerst den Fall eines Feldes parallel der Kernverbindungslinie, und haben dann

$$H_1 = z, \qquad \varepsilon = F, \qquad E_1 = 0. \tag{9}$$

Für φ machen wir den Ansatz

$$\varphi = \varkappa z, \tag{10}$$

wo $\varkappa$ eine durch Variation zu bestimmende Konstante ist. Für U_0 wählen wir die Guillemin-Zenersche[1]) Eigenfunktion

$$U_0 = e^{-\frac{1}{2}\alpha R\lambda}\left(e^{-\frac{1}{2}\beta R\mu} + e^{\frac{1}{2}\beta R\mu}\right), \tag{11}$$

wo R der Kernabstand ist. λ, μ sind die elliptischen Koordinaten des Elektrons, und α, β sind zwei durch die Minimumsforderung für die Energie zu bestimmende Parameter, deren numerische Werte von Guillemin und Zener berechnet wurden zu

$$\alpha = 1{,}36, \qquad \beta = 0{,}90. \tag{12}$$

Die auszuführenden Integrationen können jetzt alle elementar erledigt werden, die Rechnungen sind aber uninteressant und sehr langwierig und seien daher nicht wiedergegeben. Wir erhielten schließlich für die Polarisierbarkeit

$$\gamma_z = 7{,}7 \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3. \tag{13}$$

Im Falle eines Feldes senkrecht zur Kernverbindungslinie und parallel z. B. der x-Achse, haben wir

$$H_1 = x, \qquad \varepsilon = F, \qquad E_1 = 0. \tag{14}$$

Eine entsprechende langwierige Rechnung ergibt dann für die Polarisierbarkeiten

$$\gamma_x = \gamma_y = 2{,}4 \cdot 10^{-25}\,\mathrm{cm}^3. \tag{15}$$

Die Hauptfehlerquelle in den obigen Rechnungen dürfte darin zu suchen sein — ebenso wie bei H_2 —, daß wir eine Näherungsfunktion für die wirkliche Eigenfunktion verwenden müssen. Der Einfluß der Wahl von U_0 auf die Genauigkeit der erhaltenen Resultate dürfte größer sein als derjenige der Wahl von φ, da doch φ durch das Variationsverfahren immer auf das Bestmögliche korrigiert wird (vgl. Bethe, l. c.).

Auf Anwendungen der hier erhaltenen Ergebnisse hoffen wir später vielleicht eingehen zu können.

---

[1]) V. Guillemin u. C. Zener, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 314, 1929.

Bemerkung zur Arbeit von W. Kolhörster „Höhenstrahlung und Nova Herculis“[1]).

Von **J. Barnóthy** und **M. Forró** in Budapest.

(Eingegangen am 22. März 1935.)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit berichtet Kolhörster von seinen im Potsdamer Höhenstrahlungslaboratorium mit einer „G“-Anordnung ausgeführten Beobachtungen aus der Zeit vom 22. bis 31. Dezember 1934, wo er eine Erhöhung der Höhenstrahlungsintensität von $1{,}74 \pm 0{,}28\,\%$ im Tagesdrittel von 9 bis 16 Uhr MEZ gegenüber dem Mittel der zwei anderen Tagesdrittel findet. Für die beobachtete Zunahme der Höhenstrahlungsintensität wird, nachdem die direkte Einstrahlung einer Solarkomponente nach den Berechnungen nicht in Betracht kommen kann, die Nova Herculis als nicht unwahrscheinliche Ursache in Betracht gezogen.

Wir möchten zu dieser mit Vorbehalt geäußerten Stellungnahme folgendes bemerken: Nach Messungen mit Ionisationskammer von Hess und Steinmaurer[2]) sowie von Messerschmidt[3]) steht es fest, daß die Strahlungsintensität in den Tagesstunden um einige $^0/_{00}$ höher ist als in den Nachtstunden. Aus Hess, Graziadei und Steinmaurers[4]) Messungen kann man berechnen, daß im Tagesdrittel von 9 bis 16 Uhr MEZ die Intensität im barometerkorrigierten Jahresmittel im Jahre 1932 um $1{,}1\,^0/_{00}$ und im Jahre 1933 um $1{,}9\,^0/_{00}$ (Vollpanzer) höher ist als in den anderen Tagesdritteln. Diese prozentuale Erhöhung schwankt aber je nach den Jahreszeiten bis zu 100 %.

Aus unseren Messungen[5]) vom 5. bis 28. Februar 1934 ist zu entnehmen, daß dieser Tagesgang nach MEZ auch mit der Koinzidenzmethode feststellbar ist und sogar in um 10- bis 20mal größerem Maße auftritt. Für das Tagesdrittel von 9 bis 16 Uhr MEZ ist die Intensität um $3{,}8 \pm 2{,}1\,\%$ höher als in den anderen Tagesdritteln. Allerdings ist der statistische Fehler dieser unserer Messung verhältnismäßig groß, außerdem ist es möglich, daß — sofern der Tagesgang durch magnetische Intensitätsschwankungen verursacht wird — die „G“-Anordnung mit ihrem senkrecht zum magnetischen Meridian großen Öffnungswinkel in Hinsicht der Größe des Tagesganges

[1]) W. Kohlhörster, ZS. f. Phys. **93**, 429, 1935. — [2]) V. F. Hess u. R. Steinmaurer, Berl. Ber. 1933, S. 521, Nr. 14/15. — [3]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **74**, 190, 1932; **78**, 68, 1932. — [4]) V. F. Hess, H. Th. Graziadei u. R. Steinmaurer, Wiener Ber. **143**, 313, 1934. — [5]) J. Barnóthy u. M. Forró, ZS. f. Phys. **89**, 437, 1934.

sich mehr der Ionisationskammer als unserer Anordnung mit 10^0 Öffnungswinkel senkrecht zum magnetischen Meridian nähert. Wir sind aber trotzdem der Ansicht, daß als Ursache für die gefundene Intensitätserhöhung in erster Linie der MEZ-Tagesgang in Betracht zu ziehen ist und die Nova nur in dem Falle in Frage kommen könnte, wenn Vergleichsmessungen mit derselben Apparatur, in derselben Stellung aus einer Zeit vor dem Aufleuchten oder nach vollkommenem Erlöschen der Nova in verschiedenen Jahreszeiten vorliegen würden, welche diese Erhöhung nicht oder nur in viel geringerem Maße zeigen. Es sei betont, daß wir mit diesen Bemerkungen keineswegs behaupten wollen, daß Novasterne als mögliche Strahlungsquelle der Höhenstrahlung ausgeschlossen sind, oder daß sie keine wesentliche Intensitätserhöhung hervorrufen könnten, sondern nur auf einen Faktor hindeuten wollen, welcher in erster Linie zur Erklärung des von Kolhörster gefundenen Intensitätserhöhung herangezogen werden muß.

Wir registrierten die Höhenstrahlungsintensität seit dem 26. Juli 1934 ohne Unterbrechung in derselben Stellung mit einer Koinzidenzapparatur, welche einen Öffnungswinkel von 10^0 parallel und von 40^0 senkrecht zum Meridian hat. Im Tagesdrittel von 9 bis 16 Uhr MEZ zeigen diese Messungen eine Erhöhung der Intensität von $1{,}2 \pm 0{,}6\,\%$ im Halbjahresmittel und in den Monaten Dezember und Januar (also mit Nova-Einstrahlung) eine von $1{,}42 \pm 1{,}03\,\%$, doch war die Erhöhung in den Monaten September und Oktober noch größer.

Die Einstrahlung der Nova müßte sich bei unserer Apparatur mit ungefähr 50mal kleinerer effektiver Raumwinkelöffnung als bei Kolhörster viel stärker kenntlich machen. (Die Nova liegt bei Kulmination um $1^0\,39'$ nach Süden von der Achsenebene der Zählrohre, die Empfindlichkeit für diese Richtung ist bloß um 33 % kleiner als für die senkrechte Richtung.) Im Monat Dezember haben wir in den Stunden, wo die Nova im „Gesichtsfeld" der Apparatur war ($16^h\,30^m$ bis $19^h\,30^m$ Sternzeit) bloß eine um $2{,}19 \pm 2{,}15\,\%$ größere Strahlungsintensität gemessen als in den Stunden, wo die Nova außerhalb des „Gesichtsfeldes" war[1]). Im August, September und Oktober, also vor dem Aufleuchten der Nova, war die Erhöhung in demselben Zeitintervall (nach Sternzeit) $2{,}95 \pm 1{,}36\,\%$, d. h. mehr als zur Zeit des Nova-Aufleuchtens. Außerdem fällt im Dezember die Zeit der Nova-Kulmination gerade mit dem MEZ-Maximum zusammen, so daß dies allein schon eine 1,5 %ige Erhöhung ergeben könnte.

Institut für Exper. Physik der Universität, 20. März 1935.

[1]) Publikation im Erscheinen.

Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen.

I. γ-Legierungen.

Von **R. Smoluchowski**, z. Zt. in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1935.)

Es wird gezeigt, wie man die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Kristallen mit kompliziertem Gittertypus und eventuell sehr verschiedenen Atomnummern der Komponenten (z. B. Legierungen) auf Grund der Kronigschen Theorie berechnen kann. Es werden Messungen der Feinstruktur an γ-Legierungen (Cu_5Zn_8, Ag_5Zn_8) beschrieben. Eine ins einzelne gehende Diskussion der Ergebnisse wird durchgeführt. Durch Vergleich mit β-Messing kommt der große Einfluß kleiner Atomverschiebungen auf den Typus der Feinstruktur zum Vorschein.

Die bisherigen Untersuchungen über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Metallen beschäftigten sich ausschließlich mit Stoffen von einfachem Gittertypus und, im Falle von Legierungen, mit solchen, deren Komponenten nur wenig verschiedene Atomnummern haben. Die Untersuchungen von Coster und Veldkamp an reinen Metallen (z. B.: Fe, Ni, Cu u. a.) zeigten, daß hier nicht nur bei Elementen mit gleichem Gittertypus in Übereinstimmung mit der Kronigschen Theorie[1]) die Feinstrukturen im wesentlichen zur Deckung gebracht werden können, wenn man sie im Verhältnis der umgekehrten Quadrate der Gitterkonstanten reduziert, sondern daß auch eine mehr detaillierte Deutung der einzelnen Maxima und Minima auf Grund dieser Theorie möglich ist[2]). Beinahe vollständige Identität der Feinstrukturen der Elemente in gleichem Gittertypus ergibt sich, wie Veldkamp zuerst an dem kubischflächenzentrierten Fe-Ni-Kristall zeigen konnte, auch für Legierungen, die den anfangs genannten Bedingungen genügen. Kürzlich konnten Coster und Smoluchowski dasselbe für Messing in den Phasen einfacherer Struktur (α, β, ε) nachweisen[3]), dessen Komponenten Cu und Zn ja im periodischen System aufeinander folgen. Es ergab sich nun die Aufgabe, auch für Stoffe von kompliziertem Gittertypus, und eventuell mit größeren Unterschieden

---

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **70**, 317, 1931; **75**, 191, 1932; **75**, 468, 1932. — [2]) D. Coster u. J. Veldkamp, ebenda **70**, 306, 1931; **74**, 191, 1932; J. Veldkamp, ebenda **77**, 250, 1932; **82**, 776, 1932 u. Diss. Groningen 1934. — [3]) D. Coster u. R. Smoluchowski, Physica **2**, 1, 1935; R. Smoluchowski, Diss. Groningen 1935.

in den Atomnummern der Komponenten Messungen anzustellen und theoretisch zu deuten. Hierfür erschienen die γ-Phasen der Legierungen Cu—Zn und Ag—Zn besonders geeignet.

1. Berechnung der Feinstruktur für komplizierte Kristallgitter. Es mögen hier zunächst die wichtigsten Punkte der von Kronig auf Grund quantenmechanischer Begriffe entwickelten Theorie der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten kurz zusammengefaßt werden. Nachdem das Röntgenquant, dessen Energie etwas größer als die der Absorptionskante selbst sein muß, in einem Atom absorbiert worden ist, bewegt sich das herausgeworfene Elektron durch das periodische Potentialfeld des Kristallgitters. Für eine bestimmte Bewegungsrichtung ist nicht jede beliebige Energie des Elektrons möglich, sondern das Energiespektrum besteht aus Gebieten endlicher Breite, die abwechselnd verboten und zugelassen sind. Quantenmechanisch entspricht dies der Tatsache, daß die mit dem herausgeworfenen Elektron verbundene de Broglie-Welle an den Gitteratomen gestreut und ihre Ausbreitung in gewissen Richtungen durch die Interferenz zwischen den Streu- und Primärwellen verhindert wird. Dies hat zur Folge, daß in jeder Richtung für gewisse Frequenzintervalle der Absorptionskoeffizient endlich, dazwischen jedoch Null ist. Da die Lage der Zonen von der Bewegungsrichtung des Elektrons im Kristall abhängt, muß man noch über alle Richtungen mitteln, wodurch nur Schwankungen des Absorptionskoeffizienten übrig bleiben. Man kann eine verbotene Zone als Folge einer Braggschen Reflexion der Primärwelle an einer bestimmten (α, β, γ)-Netzebene (α, β, γ-Miller-Indizes) auffassen und dann die energetische Lage der Absorptionsschwankung, von dem mittleren Gitterpotential gerechnet, in der Form:

$$W = \frac{h^2 (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8 \mu d^2} \tag{1}$$

ausdrücken (μ = Masse des Elektrons, d = Gitterkonstante des kubisch angenommenen Kristallgitters). Wie nun Kronig gezeigt hat, besteht jede Diskontinuität des Absorptionskoeffizienten aus einem Maximum an der langwelligen und einem Minimum an der kurzwelligen Seite derjenigen Energie, welche der Braggschen Reflexion entspricht und durch (1) gegeben ist. Diese Sachlage wird verdeutlicht durch Fig. 1, welche mit geringfügigen Abänderungen von Kronig übernommen ist. Entwickelt man das Gitterpotential V in eine Fourier-Reihe, so sind Breite und Höhe der $(\alpha\beta\gamma)$-Diskontinuität dem Fourier-Koeffizienten $V_{\alpha\beta\gamma}$ proportional, so daß $|V_{\alpha\beta\gamma}|^2$ ein Maß für diese Diskontinuität darstellt.

Aus der Theorie folgt, falls die Elektronen für alle Energiewerte noch beinahe als frei betrachtet werden dürfen, daß die minimale Energie, für welche eine Diskontinuität sich noch geltend macht, durch den Ausdruck

$$W_0 = \frac{h^2}{8\,\mu\,d^2}\left(\frac{3\,N}{\pi}\right)^{2/3} \qquad (2)$$

gegeben wird, wo N die Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle des Kristalls bezeichnet. Da auf der Energieskale die Diskontinuitäten ziemlich dicht liegen, können sie nicht einzeln zur Geltung kommen; man muß vielmehr die Häufungspunkte finden und erst diese mit den experimentellen Daten vergleichen. Wir sehen, daß man zur Berechnung der Lage und Größe der Absorptionsschwankungen die Fourier-Koeffizienten für alle in Frage kommenden g-Werte kennen muß. Bei einfachen kubischen Gittern und nahe benachbarten Atomnummern der Elemente sind die $V_{\alpha\beta\gamma}$ für bestimmte g, $\left(g^2 = \frac{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}{d^2}\right)$, gleich Null, für die übrigen g-Werte nehmen sie mit zunehmendem g monoton ab. Gemäß den von Bethe[1]) im Falle des Nickels durchgeführten Rechnungen nimmt der Fourier-Koeffizient des Potentials im Gebiete der Feinstruktur von dem Werte 4,25 Volt in der Nähe der Hauptkante auf 1,16 Volt im Abstand von ungefähr 250 Volt von der Hauptkante ab. Um einen Vergleich mit dem Experiment zu machen, konnte diese monotone Abnahme vernachlässigt werden. Auf diese Weise hat Kronig die experimentellen Ergebnisse bei Kupfer und Eisen mit der Theorie verglichen und im Einklang gefunden[2]). Im Falle mehr komplizierter Kristallgitter und größerer Unterschiede der Atomnummern der Elemente (z. B. in einer Legierung) sind die Verhältnisse nicht mehr so einfach.

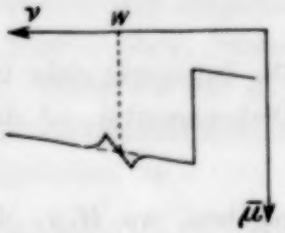


Fig. 1. Eine Diskontinuität in dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten. (Die Figur ist so gezeichnet, daß sie den reproduzierten Photometerkurven ähnlich sieht.)

Wir entwickeln das Gitterpotential und die Kern- und Elektronenladungsdichten in Fourier-Reihen, so wie es Bethe[1]) in seiner Theorie der Elektronenbeugung an Kristallen getan hat:

$$V = \sum V_g\, e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})};\quad \varrho^K = \sum \varrho_g^K e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})} \text{ und } \varrho^E = \sum \varrho_g^E e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{r})}.$$

Dabei ist in bekannter Weise $\mathfrak{r}$ der Ortsvektor (Betrag r) und $\mathfrak{g}$ ein Fahrstrahl (Betrag g) im Ewaldschen reziproken Gitter.

---

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928. — [2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 191, 1932.

Hieraus folgt nach der Elektrostatik

$$V_g = \frac{e}{\pi g^2}(\varrho_g^K - \varrho_g^E).$$

Die Intensität einer Elektronenreflexion, also auch die Größe der gesuchten Diskontinuität, ist durch

$$J = C H_{\alpha\beta\gamma} (V_g)^2 \tag{3}$$

gegeben, wo $H_{\alpha\beta\gamma}$ den Häufigkeitsfaktor der $(\alpha\beta\gamma)$-Flächen im Kristall darstellt. Da wir die relative Intensität nötig haben, braucht man nur ϱ_g^K und ϱ_g^E zu kennen. Bezeichnet man die Koordinaten des Atoms j in der Elementarzelle mit x_j, y_j, z_j, seine Atomzahl mit Z_j und die kugelsymmetrisch gedachte Elektronendichte mit $\varrho_j(r)$, so gilt:

$$\varrho_g^E = \sum_j e^{-2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} \int_0^\infty \varrho_j(r)\, r \sin(2\pi g r)\, \mathrm{d}r$$

und

$$\varrho_g^K = \sum_j e^{-2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} Z_j. \tag{4}$$

Das Integral, das den bekannten Atomfaktor der Röntgentheorie darstellt, kann theoretisch mit Hilfe von Hartreeschen oder Thomas-Fermischen Atomfeldern berechnet werden. Für schwerere Elemente, wo die Thomas-Fermische Methode genügend genaue Resultate liefert, läßt sich dieser Ausdruck als $Z_j F_j$ schreiben, wobei F_j eine ziemlich langsam und monoton veränderliche Funktion von Z ist. Wir bekommen so:

$$V_g = \frac{e}{\pi g^2} \sum_j e^{-2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} Z_j (1 - F_j). \tag{5}$$

Die Größe der Diskontinuität für jede $(\alpha\beta\gamma)$-Netzebene kann nun mit Hilfe der Formeln (3) und (5) auch für komplizierte Gitter und für Legierungen von sehr verschiedenen Elementen berechnet werden. Wenn wir von dem Unterschied der Komponenten absehen können, so ergibt sich aus (5) der Fourier-Koeffizient dem Strukturfaktor

$$K = \sum_j e^{-2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} \tag{6}$$

proportional. Hierbei haben wir den Faktor $1/g^2$ sowie die langsame Veränderlichkeit von F_j mit g außer acht gelassen, da sie V_g monoton mit g verkleinert, was keinen wesentlichen Einfluß auf die Resultate hat.

Die untersuchten Legierungen waren $Cu_5 Zn_8$ und $Ag_5 Zn_8$, deren Struktur, die sogenannte γ-Struktur, sich durch eine ungewöhnlich große

Elementarzelle ($d \sim 9$ Å) auszeichnet. Dies Kristallgitter kann nach Bradley und Tewlis als eine aus einem kubisch körperzentrierten Gitter durch kleine Atomverschiebungen entstandene Atomanordnung aufgefaßt werden[1]). Es ist von Bedeutung, daß die Lagen der Kupfer- (bzw. Silber-)-atome denen der Zinkatome nicht gleichwertig sind. Wenn wir mit a, b, c, d und e die Parameter der Atome in der Elementarzelle bezeichnen, so geht der Strukturfaktor, von konstanten Größen abgesehen, in:

$$\begin{aligned} K = {} & 8\cos 2\pi\alpha a \cdot \cos 2\pi\beta a \cdot \cos 2\pi\gamma a \\ & + 8\cos 2\pi\alpha b \cdot \cos 2\pi\beta b \cdot \cos 2\pi\gamma b \\ & + 4(\cos 2\pi\alpha c \cdot \cos 2\pi\beta c \cdot \cos 2\pi\gamma c) \\ & + 8(\cos 2\pi\alpha d \cdot \cos 2\pi\beta d \cdot \cos 2\pi\gamma e \\ & + \cos 2\pi\alpha d \cdot \cos 2\pi\beta e \cdot \cos 2\pi\gamma d \\ & + \cos 2\pi\alpha e \cdot \cos 2\pi\beta d \cdot \cos 2\pi\gamma d) \\ & + i\{-8\sin 2\pi\alpha a \cdot \sin 2\pi\beta a \cdot \sin 2\pi\gamma a \\ & + 8\sin 2\pi\alpha b \cdot \sin 2\pi\beta b \cdot \sin 2\pi\gamma b \\ & - 8(\sin 2\pi\alpha d \cdot \sin 2\pi\beta d \cdot \sin 2\pi\gamma e \\ & + \sin 2\pi\alpha d \cdot \sin 2\pi\beta e \cdot \sin 2\pi\gamma d \\ & + \sin 2\pi\alpha e \cdot \sin 2\pi\beta d \cdot \sin 2\pi\gamma d)\} \end{aligned} \tag{7}$$

über[1]).

Aus der Formel (2) folgt, daß die minimale Energie, für welche eine Diskontinuität entstehen kann, bei γ-Messing $S = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 126$ entspricht. Es wurden die Diskontinuitäten von $S = 126$ bis zu $S = 375$

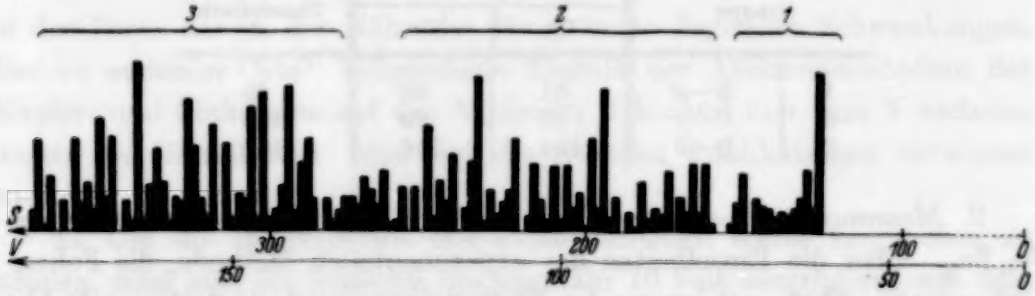


Fig. 2. Diagramm der Braggschen Reflexionen der γ-Legierungen (Voltenergien nur für Cu_5Zn_8 gültig). In horizontaler Richtung ist sowohl die S-Skale ($S = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$) als die Volt-Skale eingesetzt.

mit Hilfe der Formel (7) berechnet und in ein Diagramm eingetragen (Fig. 2); die Voltenergien sind auf Grund der Beziehung (1) für Cu_5Zn_8 gegeben $\left(\frac{h^2}{8\mu d^2} = 0{,}481\,\text{Volt}\right)$.

---

[1]) A. J. Bradley u. J. Thewlis, Proc. Roy. Soc. (A) **112**. 678. 1926; vgl. dort auch eine erklärende Figur und numerische Daten.

Jede in der Fig. 2 eingezeichnete Braggsche Reflexion muß nun zu einer Schwankung des Absorptionskoeffizienten, wie in Fig. 1 dargestellt, Anlaß geben. Die Schwierigkeit bei der Deutung der Fig. 2 liegt aber in dem Umstand, daß es hier viel mehr Reflexionen als bei einfacheren Gittern gibt. Es scheint aber möglich zu sein, ohne viel Willkür die Häufungsgruppen dieser Braggschen Reflexionen anzugeben. Man muß dabei bedenken, daß man nicht nur die Größe der Schwärzung in der Nähe der S-Achse (Fig. 2), sondern auch die Lage und Gruppierung der stärksten Diskontinuitäten, die eigentlich auch breiter als die anderen sind, in Betracht zu ziehen hat. Diejenigen Gruppen der Braggschen Reflexionen, die unseres Erachtens zu einer einzigen Schwankung des Absorptionskoeffizienten Anlaß geben werden, sind oberhalb der Fig. 2 durch Klammern angedeutet. Nach dem auf S. 776 Gesagten besteht so eine Schwankung aus einem Maximum der Absorption an der langwelligen und einem Minimum an der kurzwelligen Seite. Eine kleine Änderung der Grenzen der einzelnen Gruppen hat keinen merklichen Einfluß auf die Häufungspunkte, die in Tabelle 1 gegeben sind. In der Nähe der Hauptkante, wo die der ganzen Theorie zugrunde liegende Annahme der „freien" Elektronen nicht mehr brauchbar ist, kann man Abweichungen erwarten.

Tabelle 1. Theoretische und experimentelle Lage der Diskontinuitätsgruppen bei $Cu_5 Zn_8$.

Gruppe		Experimentell		Theoretisch
		Cu	Zn	
1	B—β	51	58	65
2	C—γ	97	99	102
3	D—δ	154	154	153

2. Messungsergebnisse und Vergleich mit theoretischen Erwartungen. $Cu_5 Zn_8$. Über die Einzelheiten der experimentellen Methode, die Folienvorbereitung, Photometrierung der Platten usw. wurde in früheren Publikationen ausführlich berichtet[1]). Da die Voltdispersion bei der Kupferkante ungefähr 80 Volt, bei der Zinkkante 90 Volt pro mm Platte beträgt, ist die Feinstruktur im letzten Falle mehr zusammengezogen. In den in Fig. 3, 4 und 5 reproduzierten Photometerkurven ist die Absorptionskante auf der rechten Seite zu sehen, die Feinstruktur erstreckt sich nach links in der Richtung der größeren Frequenzen. Die Voltabstände der einzelnen

[1]) D. Coster u. R. Smoluchowski, Physica **2**, 1, 1935; R. Smoluchowski, Diss. Groningen 1935.

Maxima und Minima des Absorptionskoeffizienten von der Hauptkante gerechnet sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2. Voltabstände der Maxima und Minima des Absorptionskoeffizienten von der Hauptkante bei $Cu_5 Zn_8$ und β-Messing (reduziert).

	$Cu_5 Zn_8$		β-Messing (α-Eisen) (reduziert)		$Cu_5 Zn_8$		β-Messing (α-Eisen) (reduziert)
	Cu	Zn			Cu	Zn	
A	9	9	A —	γ	102	103	γ 83
α	17	24	α 18	D	128	127	D 98
B	30	37	B 41	δ	160	162	δ 116
β	52	59	β 57				ε 134
C	72	75	C 72				E 160

Wir können hierzu noch das Folgende bemerken:

I. Die allgemeine Form der beiden Photometerkurven, die mit einer Folie aus $Cu_5 Zn_8$ aufgenommen wurde, ist, von der Nähe der Kante abgesehen, in beiden Kanten dieselbe; die Voltabstände der weiteren Schwankungen stimmen auch überein. Diese Tatsache ist eine direkte Folge der Kronigschen Theorie, da in beiden Kanten die Schwankungen des Absorptionskoeffizienten Übergängen zu denselben Gitterzonen entsprechen. Die Ungleichwertigkeit der Lagen der Kupfer- und Zinkatome kommt in dem Unterschiede der α-, B-, β-Abstände in beiden Kanten, der größer als in anderen Kupfer-Zinklegierungen ist, zum Ausdruck; das ist also in der Form der in der Nähe der Hauptkante liegenden Schwankungen. Der an anderem Orte[1]) besprochene Einfluß der Atomeigenschaften der Kupfer- und Zinkatome auf das Minimum A kommt hier zum Vorschein; wegen der Einzelheiten möge auf die zitierten Publikationen verwiesen werden.

II. Um die theoretischen und experimentellen Werte vergleichen zu können, muß man die letzteren um ungefähr 10 Volt vergrößern, was dem Energieunterschiede des mittleren Gitterpotentials und der energiereichsten Elektronen im Metall entspricht. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Voltenergien in Fig. 2 vom mittleren Gitterpotential, die Werte in Tabelle 2 dagegen von der Hauptkante (also den energiereichsten Metallelektronen) aus gerechnet worden sind. Die so korrigierten Lagen der Mitte jedes Fluktuationspaares sind in Tabelle 1 gegeben und stimmen, wie man sieht, mit den theoretischen Werten, außer für β — B, gut überein. Daß die berechnete

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 780.

Größe für $\beta - B$ zu groß ist, hat seinen Grund in der beschränkten Gültigkeit der Annahme der freien Elektronen in diesem Gebiet[1]).

III. Wegen des oben erwähnten Zusammenhanges zwischen γ-Strukturgittern und kubisch-körperzentriertem Gitter wurde ein Vergleich der entsprechenden Feinstrukturen gemacht, um zu sehen, inwieweit die kleinen Verschiebungen der Atome für die energetischen Verhältnisse im Kristallgitter von Bedeutung sind. Da β-Messing kubisch-körperzentriert ist.

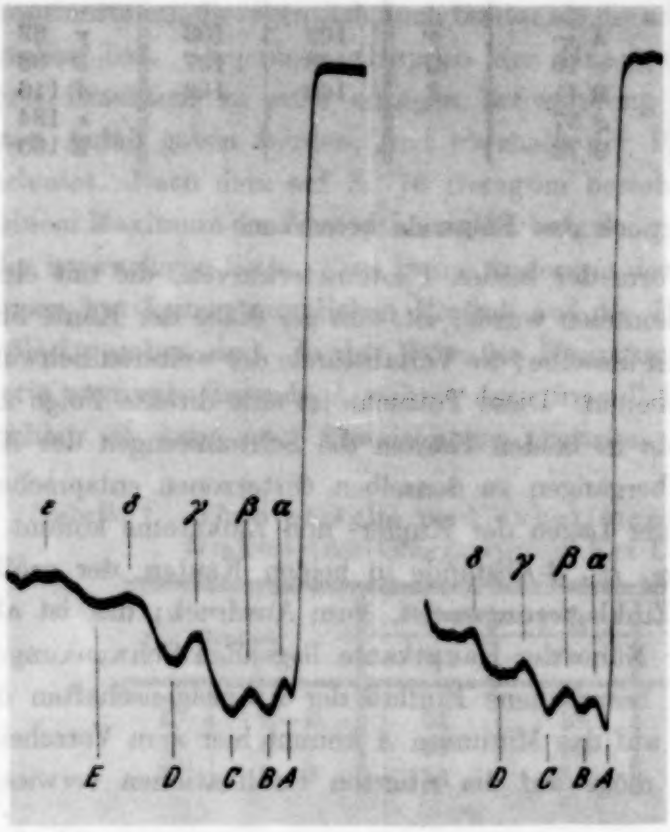


Fig. 3.
Cu K-Absorptionskante des $Cu_5 Zn_8$.

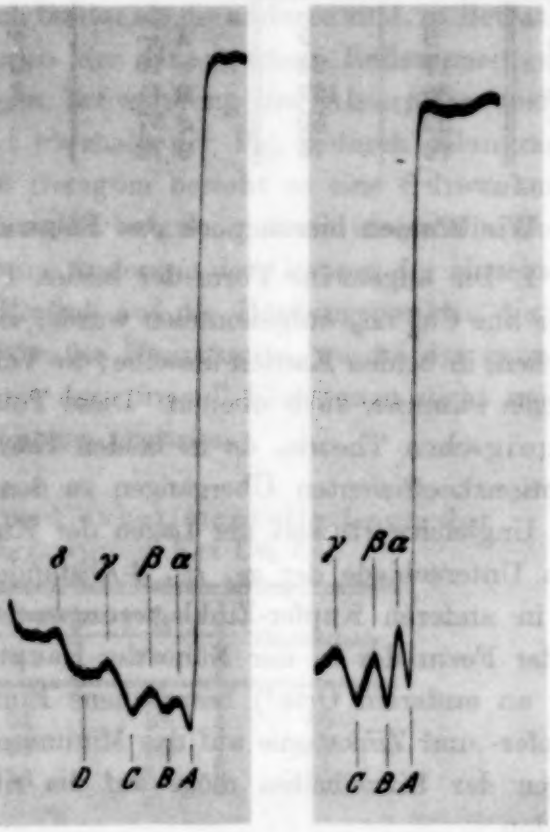


Fig. 4.
Zn K-Absorptionskante des $Cu_5 Zn_8$.

Fig. 5.
Zn K-Absorptionskante des $Ag_5 Zn_8$.

kann die gut bekannte Feinstruktur seiner Cu- und Zn-Kanten hier benutzt werden[2]). Die Differenz der Gitterkonstanten wird dadurch berücksichtigt, daß man gemäß Formel (1) das Verhältnis der Quadrate der Gitterkonstanten in Rechnung zieht (reduzierte Werte). Die entsprechenden mit α-Eisen ergänzten (reduzierten) Werte der β-Messingkanten sind in der

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 191, 1932. — [2]) D. Coster u. R. Smoluchowski, l. c.

letzten Spalte von Tabelle 2 gegeben, wobei im Vergleich mit der Cu_5Zn_8-Feinstruktur merkliche Unterschiede zum Vorschein kommen. Die Formen der Absorptionskurven weichen auch voneinander ab. Daß diese Tatsache der Theorie nicht widerspricht und die Methode der Berechnung bestätigt, sieht man aus einem Vergleich der theoretischen Diskontinuitäten für kubisch-körperzentrierte[1]) und γ-Gitter. Der Unterschied der Diagramme der Braggschen Reflexionen macht den Unterschied der Absorptionskanten der beiden Gitter begreiflich. Hierdurch kommt deutlich der große Einfluß der kleinen Atomverschiebungen auf die energetischen Verhältnisse im Kristallgitter zum Ausdruck.

Ag_5Zn_8. Es gibt mehrere γ-Legierungen; die Parameter der einzelnen Atome sind aber nur für Ag_5Zn_8 gut bekannt und stimmen hier außerdem mit denen des Cu_5Zn_8 überein ($d = 9{,}33$ Å). Ag_5Zn_8 wurde in einem Induktionsofen in Wasserstoffatmosphäre (wegen Oxydation) gewonnen. Die Einzelheiten der Herstellung und Analyse sind an anderem Orte beschrieben[2]). In Fig. 5 ist die Photometerkurve der Zinkkante, in Tabelle 3 sind die entsprechenden Voltabstände zusammen mit den reduzierten Cu_5Zn_8-Werten gegeben. Wir sehen, daß die *Lagen* der Schwankungen in beiden Legierungen innerhalb der Fehlergrenzen gut übereinstimmen, was mit der Identität des Gittertypus und nicht zu großem Unterschied der Atomnummer der Komponenten zusammenhängt, daß die *Form* der Minima und Maxima aber ziemlich verschieden ist. Obwohl in diesem Falle exakte Berechnungen nicht durchgeführt wurden, scheint die Ähnlichkeit der Werte in Tabelle 3 die folgenden zwei Ursachen zu haben. Erstens ist jede Schwankung des Absorptionskoeffizienten gemäß Fig. 2 als Folge einer großen Anzahl von Diskontinuitäten aufzufassen, und dadurch ist es begreiflich, daß ziemlich kleine Änderungen der Intensität einiger Braggschen Reflexionen keine merkbare Verschiebung der Häufungspunkte veranlassen können. Zweitens

Tabelle 3. Voltabstände der Maxima und Minima des Absorptionskoeffizienten von der Hauptkante bei Ag_5Zn_8 und Cu_5Zn_8 (reduziert.)

	Ag_5Zn_8	Cu_5Zn_8 (reduziert)		Ag_5Zn_8	Cu_5Zn_8 (reduziert)
A	9	8	β	47	53
α	18	21	C	67	67
B	33	34	γ	93	94

[1]) R. de L. Kronig. ZS. f. Phys. **75**, 191, 1932. — [2]) D. Coster u. R. Smoluchowski, l. c.

sind die Überstrukturlinien, welche in Debye-Scherrer-Aufnahmen wegen des Unterschiedes der beiden Atomsorten auftreten, bei Ag_5Zn_8 sehr schwach und man darf auch auf Grund hiervon nur einen sehr kleinen Effekt erwarten. Größere Unterschiede zeigt die *Form* der Schwankungen, die überhaupt auf energetische Verhältnisse im Kristallgitter sehr empfindlich ist, was z. B. bei den Untersuchungen des β-Messing zum Ausdruck gekommen war.

Im zweiten Teil dieser Arbeit, der demnächst erscheint, sollen als weitere Beispiele für die hier gegebenen Betrachtungen Messungen über die Feinstruktur der K-Absorptionskante von Cu in CuBe, von Ni in NiO und von Cu in $AuCu_3$ mitgeteilt und näher besprochen werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. D. Coster für sehr freundliche Aufnahme in sein Institut und für Anregung zu dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen. Ich möchte auch Herrn Dr. R. de L. Kronig für Rat und Hilfe vielmals danken. Dem Vorstand des Fundusz Kultury Narodowej bin ich für ein Stipendium zum Dank verpflichtet.

Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit te Groningen.

Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie II.

Von **Karl Vogtherr** in Karlsruhe.

(Eingegangen am 8. März 1935.)

Erkenntnistheoretische Bedenken.

a) Gleichzeitigkeit und Anschauung. Die Annahme der relativen, systembezogenen und doch feststellbaren, also relativ-wirklichen Zeit[1]), begegnet aber auch *erkenntnistheoretischen Bedenken.* Diese bestehen vor allem darin, daß nur die *eine*, allgemeingültige, *über* den Systemen stehende Gleichzeitigkeit (Glz.) anschaulich faßbar ist, nicht aber die relativen voneinander abweichenden Gleichzeitigkeiten der bewegten Systeme, wobei man „Anschauung" keineswegs mit *sinnlicher* Wahrnehmung oder aus ihr allein stammenden Erinnerungsbildern und Vorstellungen verwechseln oder gleichsetzen darf. — Zum Beweise dessen denken wir uns einen undehnbaren Faden oder Draht über eine Rolle bei B gelegt und die beiden Enden nach A geführt und hier in Spannung gehalten. Ziehen wir nun an dem einen Ende in A in der Richtung $B \to A$, so muß im gleichen Augenblick sich das andere Ende in A in Bewegung setzen, da angenommen ist, daß der Faden undehnbar sein soll. Dieses Gedankenexperiment liefert uns also anschaulich ein Signal von unendlich großer Geschwindigkeit und dadurch Glz. in A und B[2]). *Es ist nun unmittelbar einleuchtend, daß die so ermittelt gedachte Glz. die einzig mögliche und einzig richtige Glz. in A und B wäre*, es ist nicht etwa neben dieser Glz., welche der unendlich großen Geschwindigkeit entspricht, auch noch eine andere Glz. im gleichen System denkbar. Vielmehr müssen wir sagen: wenn wir die Glz. auf die angegebene Weise ermitteln könnten, so hätten wir die *allein* wahre und *allein* richtige Glz. ermittelt. *Es ist schlechterdings unmöglich, sich daneben noch andere gleichfalls richtige, aber abweichende Gleichzeitigkeiten in A und B vorzustellen.* Das heißt aber nichts anderes, als daß einzig und allein die der unendlich großen Geschwindigkeit entsprechende Glz. unserem schauenden Verstande zugänglich ist, und das ist zugleich die in allen Systemen übereinstimmende „absolute" Glz. Denn wenn wir das gleiche Gedankenexperiment in zwei zueinander bewegten Systemen K und K' in gleicher Weise uns ausgeführt denken und den Zug an den längs der X- und X'-Achse verlaufenden Fäden ABA und $A'B'A'$ in dem Augenblick in A und A' betätigen, in

[1]) Vgl. den vorhergehenden Artikel in ZS. f. Phys. **94**, 261, 1935. — [2]) Siehe Problem d. Glz., S. 51.

welchem diese Punkte sich begegnen, so erhalten wir, da die Signale räumlich und zeitlich zusammenfallen, übereinstimmende Glz. in beiden Systemen, d. h. die Glz. in A und B fällt zusammen mit der in A' und B'[1]).

Ebenso ist die Glz., wie sie durch symmetrische Vorgänge ermittelt wird, eine unmittelbar anschaulich gegebene Glz. (man denke an die eingangs angeführten Beispiele), und da es nur *eine* anschauliche Glz. gibt und geben kann, so ist die Glz. durch symmetrische Vorgänge ebenfalls eindeutig, für alle Systeme übereinstimmend und der durch ein Signal von unendlich großer Geschwindigkeit ermittelt gedachten Glz. äquivalent. Dies sei noch etwas ausführlicher dargestellt. Denken wir uns in einem Bezugssystem K die Glz. durch Signale von gleicher endlicher Geschwindigkeit, welche von M nach A und B laufen, ermittelt (M sei wieder der Mittelpunkt der geraden Strecke AB). Die Zeitpunkte des Eintreffens der Signale in A und B seien mit t_1 und t_2 bezeichnet. Wir denken uns ferner den undehnbaren Faden von A nach B und von B nach A verlaufend und zu dem Zeitpunkt t_1, da das eine Signal in A eintrifft, in A am einen Fadenende gezogen, also ein Signal von unendlich großer Geschwindigkeit (die keine Zeit benötigende Übertragung eines Zeichens) zur Zeit t_1 von A aus betätigt. Angenommen nun, der Zeitpunkt t_2 des Eintreffens des Signals in B falle nicht mit dem Beginn der Bewegung des Fadens in B zusammen, dann sind die Zeitpunkte t_1 und t_2 der unmittelbaren Anschauung nach auf das System K bezogen nicht gleichzeitig. Da sie aber andererseits auf das System K bezogen gleichzeitig sind, wie ebenfalls aus der Anschauung unmittelbar hervorgeht und wie auch die Rechnung ergibt[2]), *so liegt hier ein Widerspruch vor.* Denn dieselben zwei Ereignisse können auf *dasselbe* System bezogen nicht sowohl gleichzeitig wie auch ungleichzeitig sein. Die Annahme muß also fallen gelassen werden, d. h. die durch gleiche endliche Geschwindigkeiten ermittelte Glz. stimmt mit der Glz. der unendlich großen Geschwindigkeit *notwendig* überein, sie ist also ebenfalls eine eindeutige, für alle Systeme übereinstimmende „absolute" Glz. — Aus der notwendigen Eindeutigkeit und Invarianz der Glz. folgt sodann

---

[1]) Dagegen Einstein: „Es spricht a priori nichts dafür, daß zwei in bezug auf das System K gleichzeitige Ereignisse auch in bezug auf das (zu K bewegte) System K' gleichzeitig sein müssen. Dies ist es, was man unter „Relativität der Zeit" versteht (Kultur d. Gegenwart, Bd. Physik, S. 790). — [2]) Es sei $MA = MB = s$, ferner t_0 der Zeitpunkt des Abgangs der Signale in M, t_1 der Zeitpunkt des Eintreffens des einen Signals in A, t_2 der Zeitpunkt des Eintreffens des anderen Signals in B. Da die Signalgeschwindigkeiten gleich sind, also $v_1 = v_2$, so ist nach der Definition der Geschwindigkeit $s/(t_1 - t_0) = s/(t_2 - t_0)$, folglich $t_1 = t_2$.

ohne weiteres, daß allein das „klassische" Additionstheorem der Geschwindigkeiten $w = u + v$ und die „Galileitransformation" Geltung beanspruchen können[1]).

Um jedes Mißverständnis auszuschließen, sei das Schlußverfahren, das uns auf die notwendige Eindeutigkeit der Glz. führte, in folgender übersichtlicher Fassung wiederholt:

1. Die Fadenglz. ist in allen gegeneinander bewegten Systemen übereinstimmend.

2. Momentane Ereignisse an zwei Punkten eines Systems, welche mit der Fadenglz. dieses Systems an den gleichen Punkten nicht übereinstimmen, sind nicht gleichzeitige Ereignisse dieses Systems.

3. Gehen in einem System K Signale gleicher Geschwindigkeit vom gleichen Punkte gleichzeitig aus, so erreichen sie die gleichweit vom Ausgangspunkt entfernten Punkte A und B gleichzeitig. Die Ereignisse des Eintreffens der Signale an diesen Punkten sind also gleichzeitige Momentanereignisse dieses Systems.

Aus Satz 2 folgt: Angenommen, in einem System K stimmt das Eintreffen der Signale gleicher Geschwindigkeit in A und B mit der Fadenglz. dieses Systems in A und B nicht überein, so wäre es im System K nicht gleichzeitig. Da es aber nach Satz 3 gleichzeitig im System K ist, so führt die Annahme auf einen Widerspruch. Das Eintreffen der Signale gleicher Geschwindigkeit in A und B stimmt also mit der Fadenglz. des gleichen Systems überein (Satz 4).

Aus Satz 1 und Satz 4 folgt: *Werden in zwei (oder mehreren) gegeneinander bewegten Systemen Signale gleicher Geschwindigkeit abgesandt* (d. h. ist die Signalgeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen in K gleich und ebenso in K' gleich), *so stimmt die auf diese Weise bestimmte Glz. in allen Systemen überein.* Die Glz. durch Signale gleicher Geschwindigkeit ist also *notwendig* eindeutig, mit anderen Worten, die Glz. als reale Beziehung ist absolute Glz. Die Anschauung vermittelt uns auf diese Weise eine unmittelbar gewisse Einsicht in die Eindeutigkeit der Glz. und die Unmöglichkeit verschiedener gleichzeitiger Gleichzeitigkeiten. Die absolute Zeit als *notwendige* Anschauungsform schließt es aus, daß auch eine nicht absolute Zeit anschaulich sei.

Man ersieht aus den angeführten Beispielen, daß wir eine deutliche, mathematisch exakte Vorstellung von Glz. und von einem Signal von unendlich großer Geschwindigkeit sehr wohl haben, eine Anschauung,

[1]) Genaueres Probl. d. Glz., S. 67f.

welche uns zu unbedingt sicheren Sätzen berechtigt, und es ist erkenntnistheoretisch bedenklich, davon keine Notiz zu nehmen und zu glauben, Glz. lasse sich auch entgegen unserer anschaulichen Vorstellung „nach freiem Ermessen" festsetzen, oder etwas Physisch-Wirkliches könne unserer notwendigen Anschauung von Glz. widersprechen. Es kann physisch betrachtet, d. h. im Hinblick auf die Natur, nur *eine* objektive Zeit und Glz. geben, ebenso wie es nur *einen* objektiven Raum, nur *eine* räumliche Welt geben kann. Man stoße sich hier nicht an dem Ausdruck „Anschauung" und „anschaulich", welcher etwas ganz anderes meint, als eine allein auf *sinnliche* Erlebnisse sich berufende Vorstellung. Wie man das formallogisch konsequente System einer anders gearteten, in ihren Ergebnissen abweichenden Arithmetik durch Hinweis auf die Notwendigkeit des Zahlbegriffs und der ursprünglichen Zahlgesetze, also letzthin nur durch „Anschauung" geistiger Art widerlegen könnte, nicht aber durch einen logischen Beweis, der nirgends auf unmittelbar Gegebenes zurückgreift (wobei wir voraussetzen, daß die Arithmetik nicht aus der formalen Logik abgeleitet werden kann), so kann auch die von der üblichen Zeitauffassung abweichende Lehre von der relativen, vieldeutigen Zeit durch Hinweis auf die Notwendigkeit und Unabänderlichkeit unserer Zeitanschauung zurückgewiesen werden, nicht aber durch einen logisch geführten Beweis allein, der sich nur auf Prämissen stützen könnte, während es sich hier gerade um die ersten Voraussetzungen selbst handelt.

Daß die Glz. *notwendig* als eindeutig (invariant) gedacht werden muß und vieldeutige (variante) Glz. unmöglich sind, geht auch aus folgender Überlegung hervor: Werden gleich lange Strecken auf derselben Linie gegeneinander bewegt, so begegnen sich die rechts gelegenen Endpunkte derselben gleichzeitig mit den links gelegenen. Denn würden in dem Augenblick, da die einen Enden sich begegnen, die anderen Enden nicht zusammenfallen, so wären die Strecken für diesen Augenblick nicht kongruent, was der Voraussetzung widerspricht. Nun denken wir uns zwei einander stets berührende, um den gemeinsamen Mittelpunkt M gegeneinander gedrehte, gleich große Kreisscheiben K und K' mit dem Radius r. Es sind dann die Umfänge der beiden Kreisscheiben kongruent, und zwar zweifellos *eindeutig* (von K wie von K' aus betrachtet) kongruent, da sie sich stets decken[1]),

[1]) Genauer: zu dem Zeitpunkt, da zwei Punkte P und P' der Kreisperipherien sich begegnen, fallen beide Kreisumfänge von P bis P und von P' bis P' gerechnet zusammen, sind also für diesen Zeitpunkt eindeutig kongruent, und da dies für jeden Augenblick und für jedes sich begegnende Punktepaar gilt, so sind die Kreisumfänge dauernd eindeutig kongruent.

und das gleiche gilt von den Radien, denn es deckt sich in jedem Augenblick ein Radius von K' mit einem Radius von K. Denken wir uns ferner um M auf K einen zweiten konzentrischen Kreis mit dem Radius $r/4$ gezogen, dann entspricht auch diesem kleineren Kreis ein Kreis auf K' mit dem Radius $r/4$, der mit jenem sich stets deckt, so daß also auch die Umfänge und Radien der kleineren Kreise eindeutig kongruent sind. Da nun die Kreisumfänge sich wie die Radien verhalten, so ist ein Viertel des Umfangs des großen Kreises von K gleich dem ganzen Umfang des kleinen Kreises von K, und das gleiche gilt für K', und da die Umfänge der kleinen Kreise eindeutig kongruent sind, so sind es notwendig auch die Viertelumfänge der großen Kreise[1]). Wenn nun die Enden der Viertelbogen bei der Drehung sich treffen, so begegnen sie sich, weil es eindeutig kongruente Strecken sind, eindeutig gleichzeitig. *Diese Glz. gilt also sowohl für K wie für K'*, weil die Kongruenz sowohl für K wie für K' gilt. Denkt man sich noch eine dritte mit anderer Geschwindigkeit um M gedrehte Scheibe K'' und die gleiche Konstruktion mit dieser wiederholt, so ergibt sich, daß auch für diese Scheibe die gleiche Glz. gilt, so daß man den Satz aussprechen kann: Auf der Peripherie beliebig vieler, mit beliebiger Geschwindigkeit konzentrisch gegeneinander gedrehter gleich großer Kreisscheiben besteht notwendig die gleiche, eindeutige, invariante Glz. Nimmt man nun für den Radius des kleineren Kreises anstatt des vierten Teils von r den hundertsten oder hunderttausendsten, d. h. einen beliebig kleinen Teil, und läßt man zugleich r beliebig groß werden, so geht die Drehbewegung an der Peripherie in Translationsbewegung allmählich über, ohne daß sich an der Gültigkeit der Schlüsse etwas ändert. Die gegeneinander gedrehten Systeme K und K' werden dann im Grenzfalle in Gebieten der Peripherie zu den gleichförmig geradlinig bewegten Systemen der speziellen Relativitätstheorie, behalten aber ihre eindeutige, invariante Glz. bei. Also zeigt sich auch auf diese Weise, daß der Glz.-Begriff der speziellen Relativitätstheorie unhaltbar ist und daß einzig und allein die absolute, eindeutige und invariante Glz. Geltung beanspruchen kann.

[1]) Da auf den überall sich berührenden Ebenen die Umfänge der beiden Kreisscheiben sich stets decken und der Radius der einen Scheibe in jedem Augenblick mit einem Radius der anderen Scheibe sich deckt, also die Umfänge und Radien eindeutig kongruent sind, so ist auch das Verhältnis Umfang : Radius auf K' das gleiche wie auf K. Unsere Betrachtungen sind somit unabhängig von der Verhältniszahl Umfang : Radius (dem „Krümmungsmaß") und würden auch gelten, wenn man eine nicht-euklidische Geometrie zugrunde legen wollte. Nur muß auf beiden Scheiben die gleiche Geometrie angenommen werden (sie bilden ja eine einzige Ebene), während Einstein anders verfährt (vgl. das im Text Folgende).

Man kann die gegeneinander gleichförmig gedrehten Scheiben auch zur (theoretischen) Ermittlung der Glz. verwenden. Man denke sich zwei (beliebig kleine) Einheitsmaßstäbe, die, in K nebeneinander gelegt, gleich lang sind. Der eine davon werde nach K' hinübergereicht und es werde nun die Peripherie der K-Scheibe mit dem zu K ruhenden Maßstab ausgemessen und ebenso die Peripherie der bewegten K'-Scheibe mit dem zu K' ruhenden Maßstab. Es kann dann über die Zahl, wie oft die Maßstäbe jeweils angelegt werden müssen, und über das Sich-Decken, also die Kongruenz der beiden Scheibenumfänge zwischen K- und K'-Beobachtern, keine Meinungsverschiedenheit geben. Angenommen nun, es gehen in beiden Fällen n Maßstäbe auf den ganzen Umfang, dann sind, da die Umfänge eindeutig gleich sind, auch je zwei zueinander bewegte, an die Peripherie gelegte Maßstäbe von eindeutig gleicher Länge. Ihre Endpunkte begegnen sich daher eindeutig gleichzeitig. Angenommen, es gehen auf die Peripherie der K-Scheibe n Maßstäbe und auf die Peripherie der K'-Scheibe m Maßstäbe, also eine andere Anzahl, so gehen auf eindeutig gleiche Strecken einmal n und einmal m gleiche Teilstrecken. Folglich hat der eine längs des Umfangs angelegte Maßstab die Länge U/n und der andere die Länge U/m, wodurch das Längenverhältnis je zweier zueinander bewegter Maßstäbe eindeutig (invariant) gegeben ist. Jeder peripher angelegte K'-Maßstab hat die eindeutige Länge n/m, wenn der K-Maßstab als Einheitsmaß festgesetzt ist, denn es gilt dann die Gleichung $n \cdot 1 = m \cdot x$, also $x = n/m$. Trägt man nun auf einem längs des Umfangs angelegten K-Maßstab die Strecke n/m ab, so erhält man wieder die eindeutige Glz. bei Begegnung der Enden des K'-Maßstabes mit den Endpunkten dieser Strecke. Diese Glz. gilt also übereinstimmend für K und für K' und für beliebige um den gleichen Punkt mit beliebiger Geschwindigkeit gedrehte Systeme. Auch hier gehen mit wachsendem Radius die Systeme K, K' usw. an der Peripherie in die gegeneinander bewegten Systeme der speziellen Relativitätstheorie über, in denen also ebenfalls invariante Glz. besteht.

Bei dieser Sachlage ist es nicht zu verwundern, daß die gegeneinander gedrehten Kreisscheiben Einstein besondere Schwierigkeiten bereiten. Nach der Relativitätstheorie sollen Radius und Peripherie der in einem Inertialsystem ruhenden K-Scheibe mit zu K ruhenden, beliebig kleinen Einheitsmaßstäben ausgemessen die Verhältniszahl π ergeben, auf K also die euklidische Geometrie gelten. Längs der Peripherie der gedrehten K'-Scheibe dagegen sollen mehr zu K' ruhende Einheitsmaßstäbe aneinandergereiht werden können, als auf die Peripherie der K-Scheibe K-Maßstäbe gehen, was damit begründet wird, daß der tangential angelegte K'-Maßstab,

von K aus beurteilt, die Lorentz-Kontraktion erfahre. Auf K' gelte also eine nicht-euklidische Geometrie[1]).

An dieser Darstellung ist zunächst interessant, daß hier die Lorentzkontraktion offenbar als (relativ-) real aufgefaßt wird. Für den K-Beobachter muß die Verkürzung der bewegten Maßstäbe wirklich sein, denn es gehen mehr von ihnen auf eine bestimmte Strecke, als wenn die gleichen Maßstäbe an die *gleiche* Strecke ruhend angelegt werden. Zu der (relativ-) realen Verkürzung des bewegten Maßstabes gehört aber unweigerlich die (relativ-) reale Glz. (wie sich aus der Begegnung der Enden der Maßstäbe ergibt) und man versteht dann nicht mehr, wieso die Glz. in K „nach freiem Ermessen" definiert sein kann. Eine solche Definition könnte doch nur eine scheinbare oder nach freiem Ermessen festgesetzte Verkürzung bewegter Stäbe zur Folge haben, *niemals aber auf die Anzahl von realen Maßstäben, die durch eine reale Meßoperation an eine reale Strecke gelegt werden können, einen Einfluß haben*[2]). Man kann dies auch so ausdrücken: Der K-Beobachter weiß nun durch das Experiment mit der gedrehten Scheibe genau, um wieviel der bewegte Maßstab in der Bewegungsrichtung kürzer ist als der ruhende Maßstab. Trägt er auf einem ruhenden Maßstab die Verkürzung ab und stellt er die Uhren an den Enden dieser Strecke auf Glz. ein, wenn die Enden des bewegten Maßstabes vorbeikommen, so erhält er die für ihn richtige und reale Glz.

Ferner ist zu der Einsteinschen Auffassung des Gedankenexperiments mit der gedrehten Scheibe noch folgendes zu sagen: Sind auf K' mehr lückenlos aneinandergelegte Einheitsmaßstäbe erforderlich, um die Peripherie der K'-Scheibe auszumessen, so muß der K'-Maßstab in tangentialer Lage notwendig kürzer geworden sein als der K-Maßstab, und zwar gilt dies *sowohl für den K- wie für den K'-Beobachter*, da für beide die Umfänge sich stets decken, also eindeutig kongruent sind. Dann ist der K'-Maßstab aber verzerrt und die Messungen mit ihm geben ohne Berücksichtigung

---

[1]) Siehe Ann. d. Phys. **49**, 774, 1916. Wir sehen hier von der Frage ab, warum nur der an die Peripherie angelegte Maßstab die Kontraktion erfährt und nicht auch die Peripherie der bewegten Scheibe, auf die er gelegt wird, in welchem Fall die Anzahl der erforderlichen Maßstabanlegungen trotz Kontraktion die gleiche bliebe. Man kann annehmen, daß die in der Scheibe auftretenden Spannungen der Kontraktion derselben entgegenwirken. Anderenfalls müßte die Scheibe infolge der Rotation radiäre Risse bekommen. — [2]) Die gleiche Darstellung der Maßverhältnisse auf der rotierenden Scheibe findet sich auch bei M. Born (l. c. S. 211). An anderer Stelle aber behauptet Born, daß die Lorentz-Kontraktion „nur eine Folge der Betrachtungsweise, keine Veränderung einer physikalischen Realität" sei (l. c. S. 183) — also der gleiche Widerspruch, daß eine nicht reale Maßstabkontraktion Einfluß auf reale Maßverhältnisse haben soll.

seiner Verzerrung keine Auskunft über die auf K' vorliegende Geometrie, wenn es sich um *endgültige* Messungen handeln soll. Eine gleiche Überlegung findet statt, wenn etwa auf den Radius der K'-Scheibe eine andere Anzahl Maßstäbe geht als auf den Radius der K-Scheibe. Andererseits geht es auch nicht an, zu behaupten, auf der K- und K'-Scheibe seien zwar jeweils die gleiche Anzahl Einheitsmaßstäbe zum Ausmessen von Radius und Peripherie erforderlich, dennoch bestehe auf der K'-Scheibe für den K'-Beobachter eine nicht-euklidische Geometrie, weil sein Maßstab, mit dem er die gleichen Maßzahlen erhält, von seinem Standpunkt aus Verzerrungen erleidet, die Messungen mit ihm also eine Korrektur erfordern. Denn dann müßten auf die *gleiche* Strecke (sei es Radius oder Peripherie) einmal n unverkürzte und einmal n verkürzte (oder verlängerte) Einheitsmaßstäbe gehen, was natürlich unmöglich ist. Das Ergebnis ist also folgendes: Durch die K-Messung ist die Maßeinheit und Geometrie auf der K-Scheibe festgelegt. Man kann nun nicht auf der K'-Scheibe eine andere Maßeinheit und andere Metrik einführen, *weil es sich hier um die Ausmessung invariant kongruenter Figuren handelt* und dadurch die Metrik auf K wieder aufgehoben würde, und zwar nicht nur für den K'-, sondern auch für den K-Beobachter. Denn über die Anzahl der jeweils erforderlichen Maßstäbe und über die Kongruenz beider Umfänge und Radien sind sich K- und K'-Beobachter einig. Einstein kann also nicht behaupten, auf der K-Scheibe gelte die euklidische Geometrie und auf der K'-Scheibe eine nicht-euklidische, bzw. er darf das Streckenmaß nicht so „festsetzen". Denn da die Umfänge und Radien der beiden Scheiben sich stets decken, also eindeutig gleich sind, so ist auch das Verhältnis Umfang : Radius (das „Krümmungsmaß") auf beiden Scheiben eindeutig gleich, d. h. auf beiden sich berührenden Scheibenflächen gilt notwendig die gleiche Geometrie, sei sie euklidisch oder nicht-euklidisch[1]).

Zum Nachweis der Unmöglichkeit der relativistischen Zeit kann ferner, wie uns scheint, noch folgende Vorstellung dienen. Man denke sich zwei Punkte A und B, die sich auf einer Geraden einander nähern, und einen dritten Punkt C, der, auf der gleichen Geraden bewegt, den Punkt A in der Richtung $A—B$ überholt. Es ist dann unmittelbar einleuchtend, daß C gegenüber B eine größere Geschwindigkeit haben *muß*, als A gegenüber B hat, denn mit gleicher Geschwindigkeit kann man nicht überholen. Dabei ist es gleichgültig, wie groß die in Betracht kommenden Geschwindigkeiten sind, der Satz gilt mit unmittelbarer Evidenz für *jede* Geschwindigkeit,

[1]) Über die rotierende Scheibe siehe auch die bemerkenswerte Schrift von F. Sandgathe, Die absolute Zeit in der Relativitäts-Theorie, S. 63f., Berlin 1928.

er gilt auch dann, wenn A und B sich mit Lichtgeschwindigkeit nähern. Wenn also die Relativitätstheorie behauptet, daß der Lichtpunkt B sich A und C mit gleicher Geschwindigkeit nähert und daß dennoch C den Punkt A überholen kann, so steht dies mit unserer unmittelbar gewissen Anschauung von Bewegung und Zeit in Widerspruch.

Man wird hier wohl einwenden, ein Widerspruch liege nur scheinbar vor, denn vom einen System K aus betrachtet, in welchem A ruht, sei in der Tat die Geschwindigkeit von B gegen C größer als die Geschwindigkeit von B gegen A, auch wenn B die Front eines Lichtwellenzuges ist. Wenn wir dagegen uns in ein anderes System K' begeben, in welchem C ruht, so sei die Geschwindigkeit des Lichtpunktes B gegen C zahlenmäßig gleich der Geschwindigkeit, welche B gegen A von K aus betrachtet hat. Dieselbe identische Bewegung eines Lichtpunktes B und eines Körpers C gegeneinander, die in der relativen Zeit des Systems, in welchem Körper A ruht und C bewegt ist, die Geschwindigkeit $c + v$ hat, hat in der relativen Zeit des Systems, in welchem C ruht, die Geschwindigkeit c, und der scheinbare Widerspruch erkläre sich daraus, daß wir uns beim Wechsel der Systeme in eine anders ablaufende Zeit begeben. Wir setzten also die Eindeutigkeit der Zeit voraus, anstatt sie zu beweisen — petitio prinzipii.

Diese Entgegnung steht jedoch, wie uns scheint, auf schwachen Füßen. Denn sie macht die unbewiesene Voraussetzung, daß wir die Zeit und Bewegung stets von einem Bezugssystem aus betrachten müßten, in welchem irgendein Gegenstand ruhe. Gilt jedoch unser Urteil über die Bewegung der drei Punkte unabhängig von irgendeinem Systemstandpunkt, unabhängig von der Vorstellung irgendeines ruhenden Gegenstandes, gilt es mit *Notwendigkeit* für Bewegungen *gegeneinander*, so ist der Einwand hinfällig. Und in der Tat steht unser Satz fest, ganz unabhängig von der Vorstellung irgendeines ruhenden Gegenstandes oder Punktes, wie auch in seiner obigen Formulierung nur von *gegenseitigen* Bewegungen die Rede ist. Es ist keineswegs richtig, daß wir uns bei der verstandesgemäßen (nicht-sinnlichen) Betrachtung der Bewegung stets auf einen Systemstandpunkt stellen und stets mit Bezugnahme auf einen ruhenden Bezugskörper urteilen müßten. Vielmehr können wir die Bewegung stets als Bewegung von Körpern, Gegenständen, Punkten *gegeneinander* auffassen und auch dann gilt der Satz mit absoluter Evidenz: Nähern sich die Punkte A und B und überholt ein dritter Punkt C den Punkt A in der Bewegungsrichtung AB, so hat C eine größere Geschwindigkeit gegenüber B als A gegenüber B hat. Da dieser Satz unmittelbar einleuchtet und für alle Größen von Geschwindigkeiten ohne Ausnahme gilt, da er ein objektives, *vor* aller Messung feststehendes, unabhängig von irgendeinem Standpunkt oder Bezugs-

körper gültiges Urteil ist, so muß der ihm widersprechende Satz von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit in allen gegeneinander gleichförmig bewegten Systemen das Urteil über die *wirkliche* Lichtgeschwindigkeit abgelehnt werden und damit auch die Behauptung von der relativen Glz. als einer wirklichen Glz.

Man vergegenwärtige sich noch einmal an einem anschaulichen Beispiel, worum es sich hier handelt. Angenommen, ich stehe im Gange eines gleichmäßig fahrenden Zuges, dann bewegen sich Bahndamm und mein Standpunkt mit einer bestimmten Geschwindigkeit gegeneinander. Gehe ich sodann in der Fahrtrichtung im Zuge nach vorne, so ist die gegenseitige Geschwindigkeit zwischen mir und dem Bahndamm natürlich größer geworden. Handelt es sich anstatt des Bahndamms um Lichtwellen, die sich auf mich zu bewegen, so verhält es sich ebenso: die gegenseitige Geschwindigkeit wird größer, sobald ich mich gegen die Lichtwellen in Bewegung setze. Das kann ich zwar nicht direkt wahrnehmen und auch (bis jetzt) nicht durch Messung feststellen, aber es ergibt sich mit absoluter Sicherheit *aus dem Sinn der Bewegung selbst*. Kein Theoretiker vermag uns plausibel zu machen, warum im Falle der Lichtwellen die Geschwindigkeit die gleiche geblieben sein soll. Die Relativitätstheorie versucht es vielleicht zu erklären, indem sie behauptet, daß, sobald ich mich in Bewegung setze, ich mich in einer anderen Zeit befinde als vorher, daß in einem anders bewegten System der Zeitablauf der Uhren und aller physischen Vorgänge sich etwas geändert habe. Dem widerspricht aber, daß die Länge des in K ruhenden Einheitsmaßes für Raum- und Zeitstrecken gleich sein soll der Länge des in K' ruhenden Einheitsmaßes für Raum- und Zeitstrecken, wie ausdrücklich gesagt wird[1]) und wie es auch die Gleichberechtigung der Systeme erfordert. Demnach wäre also das Zeit- und Längenmaß des K'-Beobachters *für diesen selbst* nicht geändert und die Beobachter sollen mit *gleich langen* Maßstäben und *gleichen* Sekunden die wirkliche Geschwindigkeit desselben Lichtsignals jedesmal gleich c ermitteln, obwohl sie zueinander bewegt sind — eine unmögliche Zumutung an unser Vorstellungsvermögen. Aber auch wenn der Zeitablauf der Uhren in einem anders bewegten System

[1]) So z. B. A. Kopff: „Wir nehmen an, daß die beiden Meßuhren, die gleich laufen, so lange sie in K ruhen, auch dann gleich laufen, wenn die eine in K, die andere in K' ruht, und zwar für Beobachter in K bzw. K' ..., ein Maßstab behält innerhalb jedes Systems, in welchem er ruht, seine Länge; ebenso eine Uhr ihren Gang, wenn sie von einem System zu einem anderen gebracht wird" (Grundzüge der Einsteinschen Relativitätstheorie, 2. Aufl., S. 26 u. 45). Ebenso N. Weyl: „Eine Uhr besitzt immer wieder, wenn sie in dem bewegten Meßsystem zur Ruhe gekommen ist, dieselbe Eigenperiode". Raum–Zeit-Materie, 1923, S. 172.

ein anderer wäre, so wäre damit nicht viel gewonnen. Denn man muß sich dann fragen: ist denn der Zeitablauf der Uhren *die Zeit* selbst? Ist Veränderung im Zeitablauf überhaupt denkbar ohne den Untergrund einer unveränderlich fließenden Zeit? Ist ganz im allgemeinen Veränderung vorstellbar, ohne das Unveränderte, zu dem es im Gegensatz steht? Und ist nicht dieses Unveränderte in diesem Falle die „absolute", d. h. eindeutige Zeit? Man hat nichts davon gehört, daß die Relativitätstheorie auf diese Fragen eine passende Antwort bereit hat, und man kann nicht sagen, daß durch die Behauptung von den relativen Zeiten die Gleichheit der Lichtgeschwindigkeit in verschieden bewegten Systemen irgendwie verständlicher geworden sei.

b) Relativität und Wirklichkeit. Nicht weniger schwerwiegend sind die erkenntnistheoretischen Bedenken, die sich daraus ergeben, daß die Relativitätstheorie, nachdem die Feststellbarkeit und Realität der Glz. erwiesen ist, zu dem Begriff einer relativ-realen Glz., also einer *relativ-realen Beziehung* ihre Zuflucht nehmen müßte. Ist die Glz. eine reale Beziehung, was, wie gezeigt, zutrifft, so wäre notwendig auch die Verkürzung des bewegten Stabes und die Gangverlangsamung der bewegten Uhr (auf dem Wege von A nach B) real, aber freilich nur *relativ-real*, d. h. für jeden anders bewegten Beobachter eine andere. Von denselben zwei zu einander bewegten Uhren geht dann die eine in Wirklichkeit sowohl langsamer als auch rascher als die andere, je nachdem wir uns auf den Boden der einen oder anderen Systemwirklichkeit stellen. Ebenso ist von denselben zwei zueinander bewegten Maßstäben der eine in Wirklichkeit sowohl länger wie auch kürzer als der andere, je nachdem..., und beide verschiedene Wirklichkeiten desselben Dinges „gleich wirklich" und „gleich berechtigt"![1]). Ja, nicht nur der einzelne Maßstab ist verkürzt, sondern, da man sich beliebig viele in dem bewegten System K' ruhende Maßstäbe aneinandergelegt denken kann, so ist sozusagen der ganze Raum, in dem der K'-Beobachter sich ruhend befindet, für den K-Beobachter in der Bewegungsrichtung wirklich kontrahiert. Aber nur für ihn besteht diese Verkürzung,

[1]) So sagt M. Schlick: „Alle Beobachter können mit gleichem Recht als ‚wirkliche' Länge des bewegten Stabes diejenige bezeichnen, die sie von ihrem eigenen System aus feststellen" (ZS. f. Phil. u. phil. Kritik 1915, S. 141) und Einstein selbst sagt gelegentlich von der Lorentz-Kontraktion: „sie besteht für den nicht mitbewegten Beobachter ‚wirklich', d. h. in solcher Weise, daß sie prinzipiell durch physikalische Mittel nachgewiesen werden könnte" (Phys. ZS. **12**, 509, 1911; vgl. dazu Probl. d. Glz., Zusatz 46). Auf den Begriff eines Relativ-Wirklichen führt auch — und zwar unabhängig von der vorausgesetzten Realität der Glz. — die relativistische Deutung der Gangverzögerung der hin und her bewegten Uhr (vgl. Probl. d. Glz., S. 138).

während umgekehrt für den K'-Beobachter der Raum K und die Gegenstände in ihm wirklich verkürzt sind.

Absonderliche Vorgänge würden sich auch beim Übergang von einer zur anderen dieser Systemwirklichkeiten abspielen. Man denke sich zwei Systeme K und K', die in der üblichen Weise mit den X-Achsen parallel und unmittelbar benachbart gelagert seien und zunächst zueinander ruhen sollen. Auf jedem dieser Systeme seien eine beliebige Anzahl Maßstäbe längs der X- und X'-Achse lückenlos aneinandergereiht. Nun erfahre das K'-System mitsamt seinem Beobachter eine beschleunigte und sodann gleichförmige Bewegung in der Richtung der X-Achse gegen das K-System. Mißt nun der K'-Beobachter die Länge des zu ihm bewegten K-Maßstabes mit seinen Maßstäben und seiner Glz., so findet er nach der Relativitätstheorie eine Verkürzung desselben, und, da seine Glz. für ihn real sein soll, so findet er eine für ihn reale Verkürzung des K-Maßstabes[1]). Da aber die K-Maßstäbe nach wie vor lückenlos aneinandergereiht sind und da man sich die Anzahl der K- und K'-Maßstäbe beliebig groß denken kann, so ist der ganze K-Raum für den K'-Beobachter in der Bewegungsrichtung wirklich verkürzt. Also ist für den K'-Beobachter während des Übergangs in ein anderes berechtigtes System eine wirkliche Verkürzung des ganzen K-Raumes eingetreten. Angenommen, ich besteige ein Flugzeug und setze mich damit in beschleunigte und sodann gleichförmige Bewegung, so zieht sich der ganze Erdball, ja das ganze Universum für mich (!) in der Bewegungsrichtung in Wirklichkeit zusammen, wobei zu Beginn der Bewegung die Hunderte von Lichtjahren entfernten Sterne phantastische Beschleunigungen aufweisen würden.

---

[1]) Sein eigener Maßstab hat nämlich nach der Relativitätstheorie die Länge 1 behalten. So sagt M. Born: „Ein ruhender fester Maßstab im System S von der Länge 1 soll natürlich auch im System S' die Länge 1 haben, wenn er dort ruht und wenn Vorsorge getroffen ist, daß die übrigen physikalischen Verhältnisse in S' möglichst dieselben sind wie in S (l. c. S. 181). Ebenso A. Kopff, Grundzüge der Einsteinschen Relativitäts-Theorie, 2. Aufl., S. 26. — Man kann die Frage aufwerfen, ob dieser Gleichheit der „Ruhlängen" der Maßstäbe eine reale Bedeutung zukommt. Da die Glz. in den Systemen K und K' (relativ-) real sein soll, so ist die (relativ-) reale Länge eines zu K bewegten Stabes in K diejenige, welche durch gleichzeitige Projektion seiner Endpunkte auf einen in K ruhenden Maßstab erhalten wird. Es haben nun zwei in den Systemen K und K' jeweils ruhende Maßstäbe offenbar dann die gleiche Ruhlänge, wenn für sie gilt, daß die Länge des K'-Maßstabes gemessen in K gleich ist der Länge des K-Maßstabes gemessen in K'. Es gibt nur *einen* Stab in K', der gegenüber einem in K gegebenen Einheitsmaßstab diese Bedingung erfüllt. Die gleiche Ruhlänge der Maßstäbe in verschiedenen Systemen ist auf diese Weise (theoretisch) ermittelbar und — da die zur Projektion benötigte Glz. real sein soll — eine *reale* Beziehung. Die Relativitätstheorie macht die Annahme, daß der von K nach K' hinübergereichte Maßstab obige Bedingung erfüllt.

Man denke sich ferner auf der X- und X'-Achse der in der üblichen Weise gegeneinander bewegten Systeme an verschiedenen Stellen zwei momentane Ereignisse E_1 und E_2. Sind nun E_1 und E_2 für den K-Beobachter nach seinen gemäß der Einsteinschen Definition ausgeführten Messungen gleichzeitig, so sind sie für den Beobachter des K'-Systems nach seinen Messungen nicht gleichzeitig. Für ihn ist vielmehr ein anderes Ereignis E_3 mit E_1 gleichzeitig, wobei E_3 weder für den K- noch für den K'-Beobachter mit E_2 gleichzeitig ist. Begibt sich nun ein Beobachter aus dem K- in das K'-System, so ist für ihn jeweils die Glz. des Systems, in dem er sich befindet, maßgebend. Für ihn ist also E_1 sowohl mit E_2 wie auch mit E_3 gleichzeitig, obwohl E_2 und E_3 zu verschiedenen Zeitpunkten stattfinden. Dasselbe *einmalige* entfernte, momentane Ereignis findet also für unseren Beobachter zu zwei Zeitpunkten seiner Zeitordnung statt. Während es sich in Wirklichkeit nur einmal ereignet, würde es für ihn, d. h. nach seiner Zeitordnung zu wiederholten Malen stattfinden und, da die verschiedenen Systemzeiten alle „gleich wirklich" und „gleich richtig" sein sollen, *so gerät seine relative Wirklichkeit in einen hoffnungslosen Konflikt mit der wirklichen Wirklichkeit.* Unserem Beobachter bleibt also nichts anderes übrig, als auf eine zusammenhängende zeitliche Ordnung der Vorgänge in seiner Welt zu verzichten, wenn er sich mit der Logik nicht überwerfen will. Denn in wirklicher Zeit kann ein und dasselbe in Wirklichkeit einmalige Ereignis natürlich nicht zu zwei verschiedenen Zeitpunkten stattfinden. Die zeitliche Ordnung der Ereignisse nach der Relativitätstheorie ist also mit dem Begriff wirklicher Zeit und Glz. unvereinbar.

Übrigens braucht der Beobachter seinen Standpunkt auf der Erdoberfläche gar nicht zu ändern, denn diese selbst begibt sich infolge der täglichen und jährlichen Erdbewegung dauernd von einem in ein anderes berechtigtes System. Die Relativgeschwindigkeit eines Beobachters an der Erdoberfläche gegenüber den Sternen schwankt infolge der Erdrotation innerhalb zwölf Stunden um den doppelten Betrag der Rotationsgeschwindigkeit. Da sich der Beobachter jeweils in einem anderen Inertialsystem befindet, so erfordert dies jeweils eine andere Glz. und führt so ganz spontan auf mehrmaliges Stattfinden desselben einmaligen entfernten Ereignisses, z. B. des momentanen Aufleuchtens eines Fixsterns vom Standpunkt des irdischen Betrachters aus. Der irdische Beobachter lebt so dank der Erdrotation hinsichtlich astronomischer Ereignisse entweder in verschiedenen Wirklichkeiten oder er muß stets seine frühere Wirklichkeit um derjenigen Wirklichkeit willen verleugnen, die im Augenblick gerade Geltung hat, d. h. *die Einheit und Kontinuität des Naturgeschehens wäre für ihn auf-*

gehoben und der Sinn der physikalischen Zeit, eine einheitliche, objektive, zeitliche Ordnung der Ereignisse herzustellen, zerstört. Aus dem gleichen Grunde wären auch für den irdischen Beobachter infolge der (angeblich realen) Lorentz-Kontraktion die räumlichen Abmessungen des Universums dauernd in Umordnung begriffen, es würde unaufhörlich nach einer stets veränderlichen Richtung sich zusammenziehen und zugleich nach einer anderen Richtung sich ausdehnen, so daß für den verzweifelten irdischen Astronomen die dauernde Umordnung von dauernder Unordnung kaum mehr zu unterscheiden wäre. Daß dies alles physikalisch unmöglich ist und hier nur die absurden Konsequenzen einer absurden Voraussetzung zum Vorschein kommen, bedarf wohl keiner weiteren Begründung.

Auf diese Weise kann also ein Ausweg aus den Schwierigkeiten nicht gefunden werden. Es bestätigt sich vielmehr, daß der Begriff einer *relativen Wirklichkeit* ein sich selbst aufhebender, die Wissenschaft von der Wirklichkeit, d. h. die Physik zerstörender Begriff ist. Was wirklich ist oder als wirklich gedacht werden soll, kann immer nur *Eines* sein, kann nicht zugleich so und auch anders sein oder gedacht werden[1]). Dies gilt für reale Dinge so gut wie für reale Beziehungen. Relativ und objektiv, Relativierung und Objektivierung sind sich ausschließende Begriffe, weil Eindeutigkeit und Vieldeutigkeit sich ausschließen. Als durch die Entdeckung der Kugelgestalt der Erde die Begriffe Oben und Unten ihrer absoluten Bedeutung enthoben und „relativiert" wurden (was oben ist, ist auch unten, je nach dem Standpunkt), da wurden sie zugleich als objektiv bedeutungslos erkannt und aus der Liste der physikalischen Begriffe gestrichen. Im Begriff der Realität wird *Eindeutigkeit*, Unabhängigkeit vom Standpunkt des *einzelnen* Beobachters, das Auf-sich-selbst-Beruhen, Sich-selbst-gleich-Sein, ein überstandpunktliches Sein und Geschehen *notwendig* mitgedacht. Eine relative Wirklichkeit, die so und auch anders ist, je nach Standpunkt, Auffassung oder Bezugskörper, bedeutet eine Contradictio in adjecto, einen Widerspruch, der den Begriff und mit ihm die Theorie, die ihn benötigte, aufhebt.

Es wäre verfehlt, zur Stützung des Begriffs eines Relativ-Wirklichen auf die *Bewegung* der Körper zu verweisen und zu sagen: Bewegung oder Ruhe eines Körpers hänge vom Bezugskörper ab, sei somit relativ und dennoch zweifellos real (denn sie vermag ja Wirkungen hervorzubringen). Vielmehr verhält es sich so, daß der Begriff der realen Bewegung auch notwendig deren Eindeutigkeit fordert, welcher auch weiter nichts im Wege

[1]) Siehe auch H. Driesch, Relativitäts-Theorie u. Weltanschauung. 2. Aufl., S. 47.

steht, als eine gewohnheitsmäßig falsche, unbedachte Auffassung, keineswegs aber irgend etwas, was in der Sache selbst oder unserem Denken begründet wäre. Sagen wir: *Physisch-wirkliche Bewegung besteht in der gegenseitigen Abstands- und Lageänderung der physischen Gegenstände*, so haben wir einen erkenntnistheoretisch einwandfreien und den Tatsachen konformen, auch mathematisch korrekten Begriff und brauchen den logischen Salto mortale, daß Bewegung wirklich und doch zugleich vom beliebigen Standpunkt oder „Bezugskörper" abhängig sei, nicht mitzumachen. Zu behaupten, *ein* Körper habe verschiedene Bewegungen je nach dem Bezugskörper, auf welchen seine Bewegung bezogen wird, ist genau so unkorrekt, wie zu sagen, *ein* Punkt habe verschiedene Abstände, je nach den Bezugspunkten, die man wählt. Ebenso wie die Punkte A und B einen und nur *einen* eindeutigen Abstand zueinander haben und die Punkte A und C einen anderen eindeutigen Abstand, so muß es auch heißen: die Körper A und B haben eine und nur *eine* eindeutige Bewegung *zueinander*, und die Körper A und C haben eine andere ebenfalls eindeutige Bewegung *zueinander*. Mit anderen Worten: Die Lage und Bewegung der physikalischen Gegenstände ist nicht relativ, *sondern eine Relation*[1]).

Denkt man sich die Verbindungsgeraden zwischen beliebig bewegten Punkten gezogen, so resultieren Abstands- und Winkeländerungen $s = f(t)$ und $\omega = \varphi(t)$, d. h. es ändern sich die Längen der Verbindungsgeraden und die von ihnen eingeschlossenen Winkel, welche Änderungen die Bewegung der Punkte und Körper völlig bestimmen. Man kann dann die Lageänderung als Winkeländerung definieren und so diesen Begriff präzisieren. Es ist zwar nicht unbedingt nötig, von Lageänderung zu reden, da sich alle vorkommenden Bewegungen, auch die Kreis- und Rotationsbewegung, als Abstandsänderungen auffassen lassen. Denn die Kreisbewegung des Punktes P um den Mittelpunkt M

---

[1]) Den üblichen Bewegungsbegriff der Physik erläutert M. v. Laue (Tägl. Rundschau, 11. August 1920) mit folgenden Worten: „Fährt ein Zug auf idealen stoßfreien Schienen mit unverminderter Geschwindigkeit immer in derselben Richtung, so sind es zwei physikalisch gleichwertige Annahmen, ob ich mein Abteil als bewegt und die Umgebung als ruhend bezeichne oder umgekehrt verfahre. Das war die Meinung schon von jeher." — Es war aber die falsche Meinung! Richtig dagegen ist es, zu sagen: Es sind zwei physikalisch gleich wertlose, gleich bedeutungslose Annahmen, Sätze ohne physikalischen Inhalt. Der wirkliche Sachverhalt wird allein durch den Satz: „Erdoberfläche und Zug sind geradlinig-gleichförmig gegeneinander bewegt", richtig ausgedrückt. Der *eine* objektive Tatbestand darf nicht durch zwei inhaltlich verschiedene, logisch sich widersprechende und nur auf den Augenschein sich stützende Urteile ausgedrückt werden. Daß es sich hier nicht um eine nur grammatikalische oder terminologische Streitfrage handelt, ist klar und geht auch deutlich aus den Schwierigkeiten hervor, in die sich die Relativitätstheorie durch die Verwendung des herkömmlichen, aber unklaren und widerspruchsvollen Bewegungsbegriffs verwickelt sieht. — Genaueres darüber Probl. d. Glz., S. 79, 154 u. 173f. und K. Vogtherr, Ist die Schwerkraft relativ? 1926, S. 9 u. 34.

impliziert stets weitere Punkte $A, B, C \ldots$ des mit M fest verbundenen Raumes, wobei die Abstandsänderungen $AP, BP \ldots$ usw. bei konstantem Abstand MP die Kreisbewegung völlig bestimmen. Jedoch ist es richtiger, der einfachen Kreisbewegung eines Punktes P den ihr entsprechenden einfachen mathematischen Ausdruck zu geben und sie als Winkeländerung (Lageänderung) des konstanten Radiusvektors MP gegenüber der zu einem dritten Punkt A der Bahnebene gezogenen Geraden MA aufzufassen, also $\sphericalangle PMA = \omega = \varphi(t)$, $MP = r = \text{const}$. Wichtig ist dabei, daß auch diese Bewegung als *gegenseitige* Bewegung der Bahnebene und des Punktes P aufgefaßt werden muß, wie ja auch der Ausdruck „Änderung von ω im Ablauf der Zeit" nichts anderes besagt, als *gegenseitige* Drehung der Schenkel MA und MP zueinander, und daß es nicht etwa heißen darf, der Schenkel MA ruht, der Schenkel MP bewegt sich, und auch umgekehrt je nach Auffassung.

Man kann auch die Bewegung anstatt als Abstands- und Lageänderung nur als gegenseitige Lageänderung der Gegenstände bezeichnen und diesen Begriff dann genauer als Änderung der Punktabstände und der von den Verbindungsgeraden eingeschlossenen Winkel definieren. Welche dieser Bezeichnungen man wählen will, ist nur eine Frage der Terminologie.

Dieser objektive Bewegungsbegriff, welcher die Bewegung als *eindeutige* Relation zwischen physischen Gegenständen und nicht als Standpunktsangelegenheit auffaßt, gilt zunächst einmal in der Kinematik, aber auch die Einordnung der Dynamik dürfte wohl keine prinzipiellen Schwierigkeiten bieten. Die relativen Begriffe dagegen, wie Rechts und Links, Oben und Unten, sind keine Naturbegriffe. Sie gehören in das Gebiet der sinnlichen Wahrnehmungen, nicht aber in das der Physik als der Wissenschaft von der objektiven Wirklichkeit[1]). Und zur Lehre von den *sinnlichen* Wahrnehmungen, einem Zweig der Psychologie, gehört auch die Abhängigkeit der Bewegung vom Beobachtungsstandpunkt oder *ruhend* vorgestellten Bezugskörper, keineswegs aber in die Kinematik und Physik als Wissenschaft von Objekten. Hier kann sie so wenig einen Platz beanspruchen, wie etwa die Perspektive, d. h. die Lehre von der Abhängigkeit der gesehenen Gestalt vom (wirklichen oder gedachten) Standpunkt des Beobachters. Dieser neue Bewegungsbegriff führt also einen Schritt weiter auf dem Wege der Befreiung von einem anthropomorphen, im sinnlichen Augenschein befangenen Standpunkt der Naturbetrachtung.

(Ein weiterer Artikel folgt.)

[1]) Einstein beruft sich gelegentlich auf die kinetische Energie als Beispiel eines Relativ-Wirklichen (siehe Naturwissensch. **7**, 699f., 1919). Es braucht nicht gesagt zu werden, daß, wenn Bewegung nichts Relativ-Reales ist, die kinetische Energie es ebenfalls nicht sein kann.

Herstellung von Seignettesalzpräparaten zur Erzielung reproduzierbarer Messungen.

Von **Hermann Körner** in Hamburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1935.)

In vorliegender Arbeit wird auf die Erzeugung von Seignettesalzkristallen eingegangen, da diese gewisse Schwierigkeiten bereitet. Ferner wird die Herstellung der Präparate beschrieben, wobei die Elektrodenfrage eine hervorragende Rolle spielt. Dann wird an Hand bekannter Eigenschaften der unbehandelten Präparate die Notwendigkeit einer weiteren Behandlung nachgewiesen. Einige Apparate, mit deren Hilfe der Kristall in der erforderlichen Weise präpariert wird, sind beschrieben. Zum Schluß folgen experimentelle Beweise der Reproduzierbarkeit. — Die Arbeiten über Seignettesalzkristalle werden fortgeführt. Sie erstrecken sich auf die Restladungen, die piezoelektrischen Moduln, das Leitvermögen und die Dielektrizitätskonstante der so behandelten Kristalle.

Die Industrie zeigt ein reges Interesse für den großen Piezoeffekt des Seignettesalzkristalles. Leider waren bisher alle Erscheinungen am Seignettesalzkristall nicht reproduzierbar, daher konnte er bisher noch keine technische Verwendung finden.

Das Herstellen der Seignettesalzkristalle geschah mit kleinen Abweichungen mit dem von Erich Schwartz[1]) veröffentlichten Kristallzuchtapparat. Der Kristallisationspunkt der gesättigten Seignettesalzlösung wurde dadurch bestimmt, daß man in die Lösung einen Seignettesalzkristall von etwa $^1/_2$ cm Kantenlänge hineinhängte und die Geschwindigkeit des Weglösens dieses Kristalls beobachtete. Bewahrte der Kristall in der Lösung 1 Stunde unverändert seine Gestalt, so nahm man ihn heraus und hängte statt seiner den Impfling an einem Menschenhaar in die Lösung. Ein Menschenhaar kam deshalb zur Verwendung, weil an Zwirn, Seide und sonstigen Fäden sich längs des ganzen Fadens kleine Kristalle bilden. Der Zuchtapparat wurde so umgebaut, daß das Hineinhängen des Impflings die Temperatur der Luft im Thermostatengefäß und über der gesättigten Lösung fast nicht störte, wie dieses durch Hineinströmen von kalter Luft in das Thermostatengefäß bewirkt werden kann. In diesem Falle würde die kalte Luft die Oberfläche der gesättigten Seignettesalzlösung abkühlen, wodurch sich viele kleine Kriställchen bilden, die Anlaß zur Bildung von Bodenkörpern geben würden. Durch Glasfenster konnte der wachsende Kristall dauernd beobachtet werden, ohne daß man auch nur den Zucht-

[1]) Erich Schwartz, Elektr. Nachr.-Techn. **9**, 482, 1932.

apparat zu berühren brauchte. Die Temperaturregelung, d. h. das Senken der Temperatur im Thermostatengefäß, geschah automatisch und vollkommen kontinuierlich, und zwar für eine bei 30° C gesättigte Lösung von 5 Litern um $^1/_{10}{}^0$ C in 24 Stunden. Auf diese Weise erhielt man Kristalle bis zu 200 g schwer (siehe Fig. 1). Um die gewünschten Präparate zu erhalten, mußte der Kristall zerschnitten werden. Dieses geschah mit einer Vorrichtung, bei der sich ein nasses Gummiband dauernd in der Richtung des gewünschten Schnittes durch den Kristall bewegte und ihn so an dieser Stelle weglöste. Durch langsames, kontinuierliches Bewegen des Kristalls konnten die Schnittflächen ziemlich gerade gestaltet werden. Um noch vorhandene Unebenheiten vom Präparat zu entfernen, wurde es auf Sandpapier geschliffen und hiernach auf einer Mattglasplatte mit einem entsprechend feinen Schleifmittel. Um das Präparat durchsichtig und klar, selbst für optische Zwecke, verwendbar zu machen, rieb man es auf Atlasseide, die teils angefeuchtet, teils trocken war. Das so erhaltene Präparat konnte mit Elektroden versehen werden. Die Elektrodenfrage ist von Bedeutung, weil Präparate unter den gleichen Versuchsbedingungen, aber mit verschiedenen Elektroden versehen, verschiedene Ergebnisse lieferten[1]). Es besteht die Möglichkeit, da Präparat mit Flüssigkeitselektroden zu versehen, d. h. Elektroden mit gesättigter Lösung[2]) bzw. Quecksilberelektroden[3]) oder Folieelektroden zu verwenden, z. B. Aquadag und Bleifolie oder Zinnfolie mit Schellack aufzukleben[4]) bzw. mit Kanadabalsam in Xylol[5]). In Fig. 2 ist eine Flüssigkeitselektrode mit gesättigter Lösung schematisch dargestellt. Auf das Seignettesalzkristallpräparat sind zwei Glasröhren mit in Amylacetat gelöstem Celluloid aufgeklebt. In diese Röhren wird gesättigte Seignettesalzlösung gefüllt. Um nicht zuviel Lösung am Seignettesalzkristall zu haben, wird Quecksilber in die Lösung gefüllt. Das Quecksilber verdrängt die Seignettesalzlösung und läßt davon nur sehr wenig am Seignettesalzkristall, wie in Fig. 2 angedeutet.

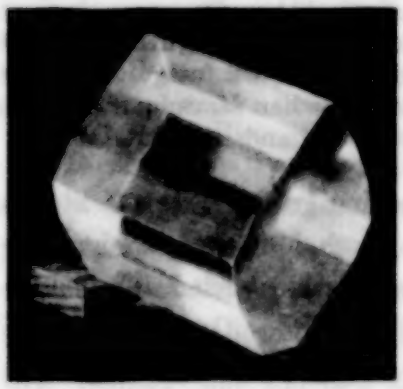


Fig. 1.

---

[1]) A. Zeleny u. J. Valasek, Physical Review (2) **46**, 450, 1934, No. 6; P. Kobeko u. I. Kurtschatov, ZS. f. Phys. **66**, 192, 1930. — [2]) I. Kobeko u. I. Kurtschatov, ZS. f. Phys. **66**, 192, 1930. — [3]) Erich Schwartz, Elektr. Nachr.-Techn. **12**, 481, 1932. — [4]) J. Valasek, Phys. Rev. (2) **19**, 485, 1922. — [5]) J. Errera, Phys. ZS. **32**, 369, 1931.

In Fig. 3 ist eine schematische Darstellung von einem Präparat mit Quecksilberelektroden gegeben. An dem Seignettesalzkristallpräparat sind zwei Glasplatten mit einem Gemisch von Wachs und Kollophonium so befestigt, daß zwischen den Glasscheiben und dem Kristall ein Abstand von etwa 1 bis 2 mm bleibt. In den so entstandenen Rand aus Wachs und Kollophonium sind zu beiden Seiten des Kristalls zwei kleine Kapillaren eingekittet. Durch diese Kapillaren wird das Quecksilber in den Hohlraum

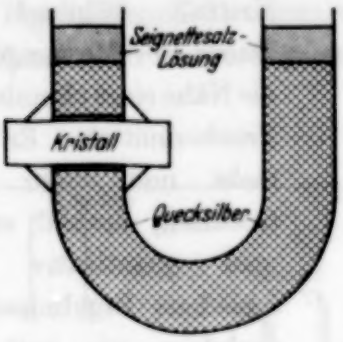


Fig. 2.

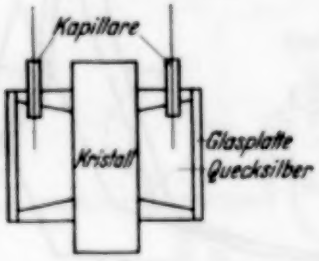


Fig. 3.

gefüllt, der sich zwischen dem Kristall und der Glasscheibe befindet. In der Figur ist das Quecksilber in den Hohlräumen angedeutet. Hierauf wird ein Draht durch jeweils eine Kapillare gesteckt.

Diese Elektroden haben den Nachteil, daß sie das Präparat unhandlich machen. Für piezoelektrische Messungen, bei denen der Druck auf die Fläche wirken soll, auf der die Elektroden angebracht sind, ist diese Art der Elektroden vollkommen untauglich.

Die Folieelektroden haben den Nachteil, daß sie den Kristall nicht innig genug berühren. Ein Herandrücken ist bei piezoelektrischen Messungen unerwünscht, da sonst bereits eine Vorspannung vorhanden ist. Es gelangten Elektroden zur Verwendung, wie sie in Fig. 4 schematisch dargestellt sind. Durch Anhauchen befeuchtet man die Flächen des Seignettesalzkristallpräparats, die mit Elektroden versehen werden sollen, legt sodann auf die feuchte Kristallfläche eine Goldfolie von 0,002 mm Dicke. Auf diese Weise wird eine innige Berührung des Seignettesalzkristalls mit der Folie geschaffen. Zur Leitung des elektrischen Stromes lag eine stärkere Silberfolie mit angelöteten Drähten auf der Goldfolie. Auf der Silberfolie befand sich weiterhin eine Glasplatte, die mit Apiezonwachs auf den Kristall gekittet war. Das Präparat ist zur Erzielung qualitativ und quantitativ

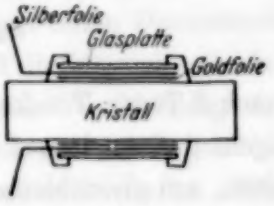


Fig. 4.

reproduzierbarer Ergebnisse noch nicht verwendungsfähig, man muß es erst von der Feuchtigkeit der Atmosphäre unabhängig machen. Die Temperatureinflüsse kann man ausgleichen, indem man die Messungen in einem Thermostaten ausführt. Zur Umgehung des Einflusses der Feuchtigkeit bringt man den Kristall während der Dauer der Messungen in die Nähe eines chemischen Trockenmittels. Er wird mehr und mehr austrocknen, deshalb erhält man quantitativ verschiedene Ergebnisse, je nachdem, wie weit die Trocknung vorgeschritten ist. Dieses hat Valasek[1]) bereits im Jahre 1922 festgestellt. Er hat den Piezoeffekt untersucht für eine Belastung von 250 g bei verschiedenen Zeiten der Trocknung und bei verschiedenen Feldstärken. In Fig. 5 sind seine Messungen dargestellt. Die Kurve *b* ist erhalten worden nach 1 Tag Trocknen mit Phosphorpentoxyd, *c* nach 3 Tagen Trocknen und *d* nach 12 Tagen Trocknen. Diese Messungen zeigen, daß es darauf ankommt, einen bestimmten Trocknungsgrad einzuhalten, um gleichbleibende Meßergebnisse zu erhalten. Diese Schwierigkeit wurde durch folgendes Verfahren behoben[2]): In Fig. 6 ist ein Apparat schematisch dargestellt, in welchem das Präparat mit einem chemischen Trockenmittel getrocknet und bei Erreichung des gewünschten Trocknungs-

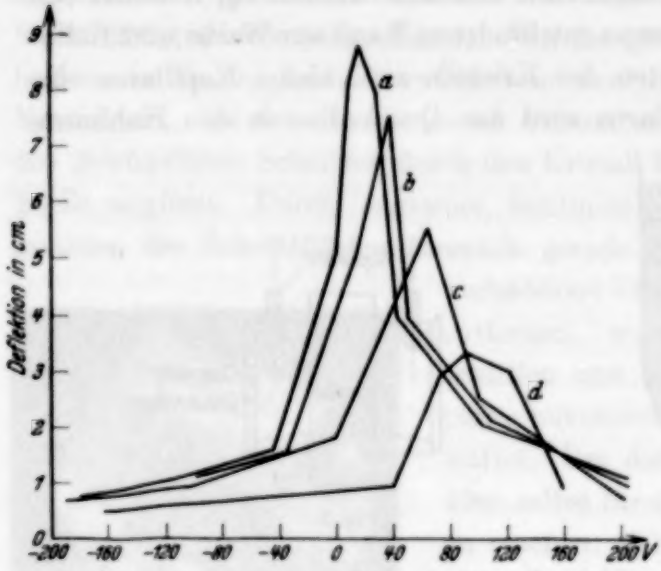


Fig. 5.

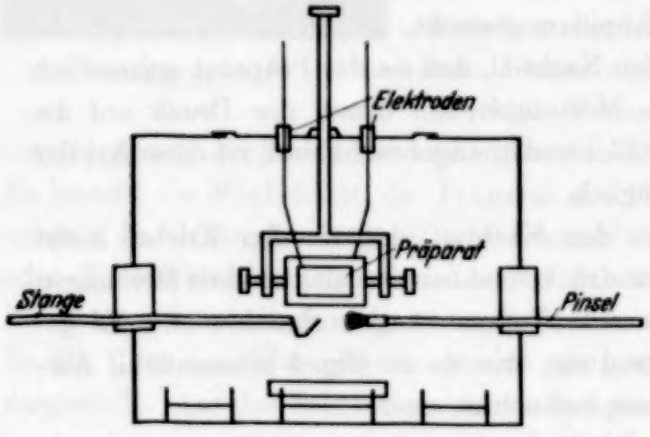


Fig. 6.

[1]) J. Valasek, Phys. Rev. (2) **19**, 485, 1922. — [2]) Patentanmeldung K 136408 IV b/12 g.

grades mit einer geeigneten Substanz überzogen wird. Der Kristall befindet sich in einem luftdicht abgeschlossenen Behälter; auf dessen Boden befinden sich zwei Näpfe mit einem Trockenmittel, ferner ein Napf mit einer Flüssigkeit zum Überziehen des Präparats. Um den Zeitpunkt festzustellen, an dem der Überzug erfolgen muß, sind die Elektroden mit einem Bernsteinschalter verbunden, der es gestattet, das Präparat einmal an eine Stromquelle zu legen und nach einer Zeit von t Sekunden an ein Galvanometer (siehe Fig. 7). Beobachtet man die ballistischen Ausschläge, so läßt sich ein hinreichend guter Trocknungsgrad durch einen von t unabhängigen Ausschlag

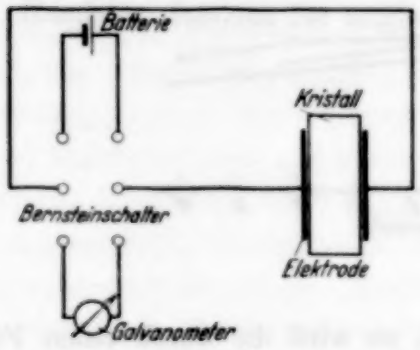


Fig. 7.

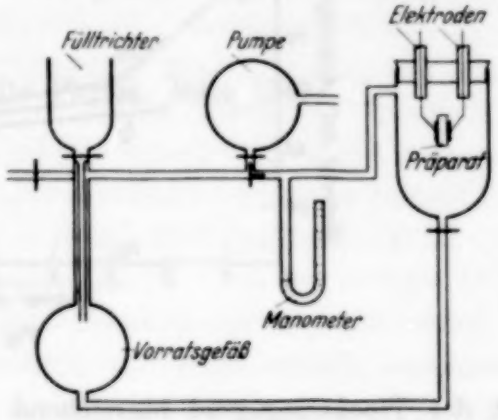


Fig. 8.

feststellen. Ist dieser Zeitpunkt gekommen, so entfernt man den Deckel mit einer beweglichen Stange von dem Gefäß mit der Flüssigkeit, mit der man mittels eines Pinsels das Präparat bestreicht. Der Deckel ist geeignet mit Filz versehen, um ein Austrocknen der Flüssigkeit zu verhindern. Ist das Präparat angestrichen, so ist es nach Trocknung der aufgebrachten Flüssigkeit verwendungsfähig.

Im Gebrauch zeigte dieser Apparat, daß ein mit Quecksilberelektroden versehenes und mit Schwefelsäure getrocknetes Präparat einen Dauerstrom von der Größenordnung 10^{-8} Amp. liefert. Es bestand die Möglichkeit, daß die Schwefelsäure mit dem Seignettesalz eine chemische Verbindung einging, bei der ein elektrischer Strom frei wurde und sich ein Sulfat gebildet hätte, das mit einer Bariumchloridfällung nachweisbar sein müßte. Eine chemische Untersuchung mit Bariumchlorid hat ergeben, daß auch Seignettesalz mit Bariumchlorid einen weißen, körnigen Niederschlag bildet, der vorübergehend verschwindet, jedoch bei weiterer Hinzusetzung von Bariumchlorid bleibt. Der Niederschlag ist kein Bariumsulfat, da er bei Hinzusetzen von Schwefelsäure verschwindet. Es liegt die Annahme nahe, daß

das Seignettesalz in der Schwefelsäureatmosphäre sehr schnell verwittert und das innere Feld von $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ Coulomb/cm^2 ($= 4{,}8 \cdot 10^2$ CGS) bei 0^0 C [1]) sich verändert, so daß eine Ladung zwischen den Elektroden entsteht.

Um von chemischen Trockenmitteln irgendwelcher Art unabhängig zu sein, wurde der Apparat gebaut, der in Fig. 8 dargestellt ist. Die Trocknung des Präparats geschieht dadurch, daß man den Raum evakuiert, in dem sich der Kristall befindet. Die Isolationskontrolle wird ermöglicht durch zwei isoliert eingeführte Elektroden, die wie in Fig. 7 dargestellt, geschaltet sind.

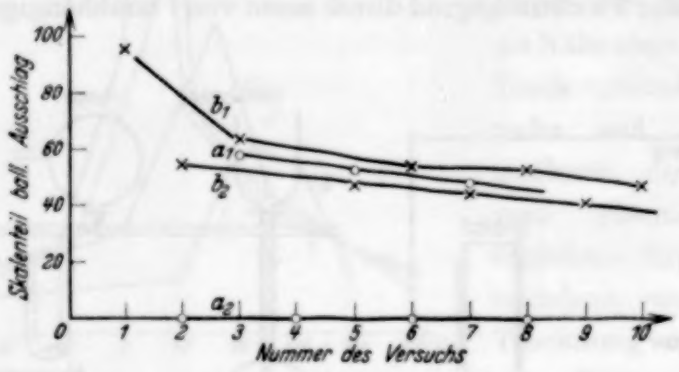


Fig. 9.

Ist der Trocknungsgrad hinreichend gut, so wird die durch einen Fülltrichter in ein Vorratsgefäß gefüllte Flüssigkeit (alkoholfreier Acetonlack) in den Raum gelassen, bis das Präparat vollständig bedeckt ist. Hierauf wird sie wieder abgelassen durch entsprechendes Öffnen der Hähne. Nach dem Trocknen ist das Präparat verwendungsfähig.

In Fig. 9 sind Kurven dargestellt, wie sie mit den Anordnungen aus den Fig. 7 und 8 erhalten wurden. Der Kristall wurde $4^1/_2$ Minuten an Spannung gelegt, dann einmal sofort (Kurve b_1) und einmal nach 2 Minuten (Kurve b_2) über das ballistische Galvanometer entladen, dann wieder sofort geladen usw.; die Vorzeichen der Spannungen waren alternierend. Als Abszisse ist die Nummer der Entladung aufgetragen, als Ordinate die Ausschläge des ballistischen Galvanometers in Skalenteilen. Die Kurven a sind vor dem Trocknen und Überziehen gemessen, die Kurven b nach dem Trocknen und Überziehen, also am fertigen Präparat. Die Kurven a besitzen ein derart gutes Leitvermögen, daß die Ladung durch Entladen für die Zeit $t = 0$ noch gemessen werden kann, während für die Zeit $t = 2$ Minuten keine Ladung mehr nachweisbar ist. Mit zunehmender Trocknung gehen die Kurven a schließlich in die Kurven b über. Die Kurven zeigen, daß der

[1]) M. Staub, Phys. ZS. **35**, 720, 1934; J. E. Forbes u. Hans Müller, Phys. Rev. (2) **45**, 736, 1934.

Kristall bei fortgesetzter +- und —-Ladung dielektrisch etwas ermüdet. (Dieses ist anscheinend durch die Temperatur bedingt.) Läßt man ihn ausruhen, z. B. über Nacht, und wiederholt dann die Messung, so erhält man dieselbe Kurve. Um die Reproduzierbarkeit vollkommen zu beweisen, entfernte man den Überzug des Präparats durch Abschleifen, polierte das Präparat wie oben beschrieben, und behandelte es auf die gleiche Art mit dem Apparat aus Fig. 8. Als das Präparat getrocknet war, lieferte es die gleichen Ergebnisse wie nach der ersten Behandlung, nämlich die in Fig. 9 dargestellten, wodurch der Beweis für die Reproduzierbarkeit der Messungen hinreichend erbracht und somit einer der Haupttorderungen der vorliegenden Untersuchungen Genüge getan ist.

Hamburg, Institut für angewandte Physik, März 1935.

Bemerkung zur Arbeit von K. W. Meißner, O. Bartelt und L. Eckstein: „Über das Selen-Bogenspektrum Se I".

Von **J. E. Ruedy** und **R. C. Gibbs** in Ithaca.

(Eingegangen am 19. Januar 1935.)

Ein Vergleich der Analyse des Selen-Bogenspektrums durch Meissner, Bartelt und Eckstein[1]) (MBE) und derjenigen durch Ruedy und Gibbs[2]) (RG) ergab unter anderem folgende wesentliche Unterschiede:

1. MBE bestimmen die Termwerte des Multipletts $(^4S)\,5\,p\,^3P_{012}$ aus einer unvollständigen Kombination mit dem Multiplett $(^2P)\,5\,s\,^3P_{012}$ (Tabelle 6). Das erstere Multiplett sollte, in Kombination mit $(^4S)\,5\,s\,^3S_1$, zu einer Reihe starker Linien Anlaß geben. Diese Linien würden nach MBE Wellenzahlen von etwa 9640 cm^{-1} entsprechen und deshalb außerhalb ihres Beobachtungsgebietes liegen. Drei Linien von ungewöhnlicher Intensität wurden von RG (und C. C. Kiess, nach Privatmitteilung) innerhalb 100 cm^{-1} von dieser Lage beobachtet und als zu diesem Übergang gehörig gedeutet. Die auf diese zwei Weisen bestimmten Termwerte sind grundverschieden. Die Festlegung von RG wird gestützt durch Kombinationen mit den $(^4S)\,n\,d\,^3D_{123}$- und $(^4S)\,n\,s\,^3S_1$-Serien von fünf bzw. vier Gliedern und ferner durch eine Anzahl von Interkombinationen mit Quintettermen. Die von MBE bestimmten Terme zeigen Kombinationen mit der $(^4S)\,n\,d\,^3D_{123}$-Serie von 5 (?) Gliedern (Tabelle 7); nur für zwei von diesen werden alle zu erwartenden Linien beobachtet und es sind die Intensitätsverhältnisse fast durchweg in hohem Maße irregulär. Aus Kombinationen mit diesen $(^4S)\,5\,p\,^3P_{012}$-Termen bestimmen MBE auch eine Anzahl von zur Konfiguration $(^2D)\,4\,d$ gehörigen Termen (Tabelle 11). Hier wiederum sind die Intensitäten hochgradig irregulär und man könnte die scheinbaren Übereinstimmungen dem reinen Zufall zuschreiben, so daß der Stützung der $(^4S)\,5\,p\,^3P_{012}$-Terme hierdurch wenig Gewicht beigemessen werden kann. Auf Grund dieser Tatsachen schließen wir, daß die von MBE angegebenen Termwerte für $(^4S)\,5\,p\,^3P_{012}$ und folglich auch alle anderen hierauf begründeten Termwerte (im ganzen 27) unrichtig sind. 43 Linien sind hiervon betroffen und sind demzufolge unserer Meinung nach falsch eingeordnet.

2. MBE bestimmen die Termwerte von $(^4S)\,4\,d\,^5D_{01234}$ aus Kombinationen mit $(^4S)\,6\,f\,^5F$ und $(^4S)\,7\,f\,^5F$ (Tabelle 10), mit Hinzufügung

[1]) K. W. Meißner, O. Bartelt u. L. Eckstein, ZS. f. Phys. **91**, 427, 1934. — [2]) J. E. Ruedy u. R. C. Gibbs, Phys. Rev. **46**, 880, 1934.

eines zweifelhaften $8\,f\,^5F$-Gliedes der Serie. Die Intensitäten der Kombinationen sind auffällig ungewöhnlich. RG beobachten die gleichen Linien, mit denselben Intensitätsverhältnissen wie die, welche von MBE als Übergänge von $6\,f\,^5F$ und $7\,f\,^5F$ gedeutet werden, bezeichnen sie jedoch als Übergänge von $7\,f\,^5F$ und $9\,f\,^5F$, d. h. zwei Glieder einer erfreulich regelmäßigen Serie, die von $6\,f$ bis einschließlich $11\,f$ verfolgt wird. Die in dieser Weise von RG festgelegten Termwerte sind von denjenigen von MBE verschieden. Diese ^5D-Terme werden ferner gestützt durch starke Kombinationen mit den Grundtermen des Atoms, welche im Vakuumgebiet beobachtet werden; die Kombinationsintensitäten erweisen sich durchweg als ganz normal. Werden die Termwerte von MBE für $(^4S)\,4\,d\,^5D_{01234}$ im Seriendiagramm von RG (Fig. 3) eingetragen, so ergibt sich eine große Unregelmäßigkeit für dieses Glied. Wir schließen aus diesen Tatsachen, daß die von MBE angegebenen Termwerte für $(^4S)\,4\,d\,^5D_{01234}$ und für alle hierauf begründeten Terme (im ganzen 21) unrichtig sind (Tabelle 12 und 13). 35 Linien sind hiervon betroffen und demzufolge unserer Meinung nach falsch eingeordnet.

Die von MBE durchgeführte Analyse befindet sich ferner in Widerspruch mit vielen anderen Leitgrundsätzen, wie in der Arbeit von RG ausgeführt wird. Insofern, als die Gültigkeit der Einordnung von 80 der 162 von MBE angegebenen klassifizierten Linien sich hiermit als zweifelhaft erweist, könnte die Richtigkeit der übrigen Einordnungen ebenfalls in Frage gestellt werden. Von den 90 Termen, welche MBE zu der schon bekannten Liste hinzufügen, werden nicht mehr als 12 von RG bestätigt.

Ithaca, N. Y. (USA.), Department of Physics, Cornell University, 14. Dezember 1934.

Das Bogenspektrum des Selens.

Entgegnung auf die Bemerkung von J. E. Ruedy und R. C. Gibbs.

Von **K. W. Meißner** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 27. März 1935.)

Die große Diskrepanz der Analyse des Selenbogenspektrums, die von Ruedy und Gibbs[1]) einerseits und von uns andererseits[2]) gegeben wurde, ist auch uns sofort nach der Veröffentlichung der Arbeit von Ruedy-Gibbs aufgefallen. Daß dies von uns selbst nicht in einer Veröffentlichung festgestellt wurde und daß wir bisher nicht dazu Stellung genommen haben, hat seinen Grund darin, daß uns eine endgültige Stellungnahme erst nach einer ergänzenden experimentellen Untersuchung geraten schien. Außer den in der vorstehenden Bemerkung behandelten Unterschieden der Analysenergebnisse sind außerordentlich starke Diskrepanzen in dem beiderseitigen Wellenlängenmaterial vorhanden, die ebenfalls einer Klärung bedürfen.

Die vorstehende Bemerkung von Ruedy und Gibbs macht eine Stellungnahme zu der Termanalyse schon jetzt erforderlich und wir behalten uns ein näheres Eingehen auf die anderen Punkte für später vor. Eine eingehende Überprüfung des Selenspektrums unter Hinzuziehung des von Ruedy-Gibbs veröffentlichten Wellenlängenmaterials im Ultrarot und Vakuumultraviolett ergab, daß die von uns gegebene Termordnung nicht in vollem Umfang aufrechtzuhalten ist. Im einzelnen gilt dies für alle auf der ^2D- und ^2P-Grenze des Ions aufbauenden Terme und einen Teil der zur ^4S-Grenze gehörenden Tripletterme, sowie für die Normierung des $4\,d\,(^4S)\,^5D$-Terms, dessen Aufspaltung von uns aus zwei Gliedern der Bergmann-Serie erschlossen worden war. Das ungenügende Wellenlängenmaterial im langwelligen Gebiet und im aufschlußreichen Vakuumultraviolett begünstigten den unterlaufenen Irrtum, der durch Festhalten an einigen schon zu Beginn der Analyse gefundenen Kombinationsbeziehungen veranlaßt wurde. Dadurch war eine ausreichende Prüfung und Kontrolle der Kombinationsbeziehungen in wesentlichen Punkten unmöglich.

Bemerkenswert ist, daß viele Linien, die in unserer Arbeit zu Multipletten zusammengefaßt wurden, in dem Wellenlängenmaterial von Ruedy-Gibbs vollkommen fehlen. Es ist sehr wohl möglich, daß viele der von

---

[1]) J. E. Ruedy u. R. C. Gibbs, Phys. Rev. **46**, 880, 1934. — [2]) K. W. Meißner, O. Bartelt u. L. Eckstein, ZS. f. Phys. **91**, 427, 1934.

uns festgestellten Gesetzmäßigkeiten für die weitere Analyse des Spektrums von Wichtigkeit sind. Im ganzen sind in unserer Wellenlängentabelle über hundert Linien enthalten, die bei Ruedy-Gibbs fehlen und die bis jetzt mit dem bekannten Termsystem nicht in Verbindung gebracht werden konnten. Auf der anderen Seite enthält die Arbeit von Ruedy-Gibbs eine große Zahl von Linien, die in unserer Tabelle fehlen und auch von Ruedy-Gibbs nicht eingeordnet wurden. Dieser Unterschied der beiden Arbeiten ist offenbar der verschiedenartigen Anregung zuzuschreiben. Ruedy-Gibbs verwenden Anregung durch Gleichstrom und drücken die Intensität der Funkenlinien durch einen genügenden Selendampfdruck herunter. In unserer Arbeit wurde dagegen eine kondensierte Entladung angewandt, wobei eine vor der Entladungsröhre befindliche Vorfunkenstrecke so eingestellt wurde, daß die Linien der Runge-Paschen-Serien besonders stark hervortraten. Bei dieser Art der Anregung treten wohl naturgemäß auch die Funkenlinien stärker hervor, als es bei der Gleichstromanregung der Fall ist. Ganz besonders auffallend ist das fast vollständige Fehlen der von Ruedy-Gibbs nicht eingeordneten Linien bei unserer Anregung; von rund 90 Linien sind nur 4 auf unseren Aufnahmen zu finden. Es sind dies die Linien:

MBE: (0) 9329,20; (5) 8309,63; (4) 7674,76; (1) 6269,16 I Å,
RG: (1) 9329,15; (1) 8309,52; (1) 7674,82; (6) 6269,15 I Å.

Es ist zu vermuten, daß die von Ruedy-Gibbs nicht eingeordneten und vielleicht auch die nur von uns beobachteten Linien zum Teil zu den einem anderen Atomrumpf entsprechenden Termen gehören. Jedenfalls zeigen diese Linien auffallende Kombinationsbeziehungen zueinander. Bei dem Vergleich der Wellenlängen beider Arbeiten fällt übrigens auf, daß die Wellenlängenwerte beiderseitig gemessener Linien zum Teil wesentlich mehr voneinander abweichen, als es den in den Arbeiten angegebenen maximalen Fehlern entspricht. Da bei unseren Messungen gewöhnlich genügende Kontrollen durch die Mitmessung von Linien des in der Entladungsröhre enthaltenen Neon-Heliumgemisches möglich waren, sind die Abweichungen vermutlich nicht in unseren Messungen begründet.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, 25. März 1935.

Bemerkungen zur Supraleitung.

Von **R. Schachenmeier** in Berlin.

(Eingegangen am 5. März 1935.)

In seiner unter obenstehender Überschrift erschienenen Veröffentlichung[1]) beansprucht Herr Papapetrou gezeigt zu haben, „daß für eine Beschreibung der Supraleitungserscheinungen die einfache, sich aus der Störungsrechnung erster Näherung ergebende Cosinusverteilung der Energie im Wellenzahlraum genügt, wenn man noch den Einfluß der Wärmeschwingungen des Gitters auf die Gestalt der Energiezonen berücksichtigt" (S. 513). Benutzt werden die Zustände der Elektronen, deren Energie in der Nähe des kritischen Punktes des Spektrums[2]) (in Fig. 3 von Papapetrou mit *B* bezeichnet) liegt. Dazu stelle ich fest, daß ich[3]) als erster auf die Bedeutung dieser Zustände für die Erscheinung der Supraleitung hingewiesen und sie zur Erklärung herangezogen habe. Ihre Wichtigkeit liegt vor allem darin, daß aus ihnen Übergänge der Elektronen in andere Zustände unter der Wirkung der Wärmewellen des Gitters nicht stattfinden, daß also die betreffenden Elektronen den elementaren Streuprozessen, welche nach der Theorie der gewöhnlichen Stromleitung den Ohmschen Widerstand hervorrufen, nicht in merklichem Maße unterliegen. Dies drückt Papapetrou mit den Worten aus (S. 513), daß „keine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Wärmewellen möglich" ist. Einen Beweis gibt er nicht[4]). Der Nachweis ist erstmalig und erschöpfend von mir geführt[5]).

Weiterhin muß ich darauf hinweisen, daß auch die von Papapetrou gegebene Bestimmung der Amplitude der Wärmeschwingungen des Gitters (S. 518 bis 519) identisch mit der meinen ist[6]). Sein Ergebnis einer quadrati-

---

[1]) A. Papapetrou, ZS. f. Phys. **92**, 513, 1934. — [2]) Beim „Kritischen Punkt" sind die Braggschen Interferenzbedingungen streng erfüllt, die Eigenfunktionen der Elektronen also stehende Wellen. — [3]) R. Schachenmeier, ZS. f. Phys. **74**, 503, 1932, im folgenden zitiert als I; **89**, 183, 1934, im folgenden zitiert als II; **90**, 680, 1934; Phys. ZS. **35**, 966, 1934; ZS. f. techn. Phys. **15**, 542, 1934. — [4]) Sein Hinweis auf eine von Brillouin angestellte, aber nicht auf das vorliegende Problem angewendete Energiebetrachtung genügt *nicht*. Denn derselben liegen Voraussetzungen über die Gestalt der Energiefläche im Wellenzahlraum zugrunde, welche im Metall nicht erfüllt sind. — [5]) II, § 1. — [6]) I, S. 541ff.

schen Abhängigkeit von der Temperatur [Formel (15), S. 519] ist identisch mit meinem Resultat[1]) [Formel (160), S. 542].

Abgesehen von diesen Prioritätsfeststellungen kann ich mit verschiedenen Ausführungen auch sachlich nicht einverstanden sein. Beispielsweise will Papapetrou den „Einfluß der Wärmebewegung auf die Gestalt der Energiezonen" berücksichtigen, indem er in seiner Fig. 3 für zwei verschiedene Temperaturen willkürlich zwei Energiekurven zeichnet[2]), ein Verfahren, welches der Begründung und Berechtigung entbehrt. Der einzig mögliche Weg ist Anwendung der Störungstheorie, wie sie von mir schon längst vorgenommen ist[3]). Bezüglich der Umgebung des kritischen Punktes findet sich dort auch ein Hinweis darauf, daß von scharfen Energiewerten nicht mehr gesprochen werden kann, was Papapetrou ebenfalls außer acht läßt.

Ferner soll nach Papapetrou der Elektrizitätstransport bewirkt werden durch den sehr kleinen Strom, welcher von den Elektronen in der Nähe des kritischen Punktes geführt wird. Diese Auffassung ist bereits früher von anderer Seite geäußert worden, hat sich aber als undurchführbar erwiesen[4]). Denn wenn diese Elektronen den beobachteten endlichen Supraleitungsstrom transportieren sollten, würden sie notwendig den obenerwähnten Streuprozessen unterliegen, und es könnte keine widerstandslose Stromleitung stattfinden. Damit die Elektronen nicht gestreut werden, müssen ihre Impuls- und Energiewerte so nahe dem kritischen Punkt liegen, daß ihr Strom zu klein wird, um für die Erklärung der Supraleitung in Betracht zu kommen. Wie ich a. a. O. gezeigt habe, geht der Stromtransport auf dem Wege des Austauschprozesses vor sich. Daher existiert die eben gekennzeichnete Schwierigkeit in meiner Theorie nicht.

---

[1]) Meiner Amplitude $\bar{f}_0$ entspricht bei Papapetrou die Größe δ_a, meiner Grenzfrequenz $\bar{\nu}$ bei Papapetrou der Quotient W/a. Die in meiner Formel (157), S. 542 zur Bildung einer mittleren Frequenz vorgenommene Integration über alle Frequenzen verlegt Papapetrou in seine Formel (10), S. 518, was sachlich keinen Unterschied ausmacht. — [2]) Danach wären die Eigenwerte bei festgehaltenen Impulsen abhängig von der Temperatur, was mit der Theorie der Metalle nicht vereinbar ist. — [3]) II, S. 187—189. — [4]) Vgl. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium **4**, 360—361, 677ff., 1933; vgl. auch meine Ausführungen in II, S. 199; der Impuls $\frac{eK}{h}\frac{\partial F_a'}{\partial \mathfrak{k}_x}$ müßte dann von 0 verschieden sein, damit würden Streuprozesse eintreten.

Bemerkungen zur Supraleitung.

Entgegnung auf vorstehende Notiz von Herrn Schachenmeier.

Von **A. Papapetrou** in Stuttgart.

(Eingegangen am 25. März 1935.)

1. Bei der Bestimmung der Änderung der Entfernung benachbarter Gitterpunkte infolge der Wärmebewegung ist bei Schachenmeier eine mittlere Frequenz der elastischen Wellen angesetzt. Da dies bei tiefen Temperaturen nicht einwandfrei erscheint, wurde von mir eine genauere Bestimmung unternommen unter Berücksichtigung der Debyeschen Verteilungsfunktion[1]). Durch ein Versehen ist die Schachenmeiersche Bestimmung in meiner Mitteilung nicht erwähnt.

2. Die für meine Mitteilung grundsätzliche Ungleichung (1) folgt unmittelbar aus Energie- und Impulssatz für die Streuung von Elektronen an den Wärmewellen, *unter der Annahme*, daß nur langwellige Wärmewellen in Betracht kommen, was bei den tiefen Temperaturen des Supraleitungsgebietes sicher der Fall ist[2]). Ein *strenger Beweis* für die Unmöglichkeit einer Wechselwirkung zwischen den in der Nähe des Zustandes B gelegenen Elektronenzuständen und den Wärmewellen ist mir *nicht bekannt* — eine Heranziehung der Schachenmeierschen Betrachtungen ist wegen der grundsätzlichen Einwände, welche gegen diese Arbeiten bestehen[3]), nicht möglich.

---

[1]) Die beiden Endformeln sind natürlich nur ähnlich, nicht identisch. — [2]) Vgl. L. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium **4**, 677, 1933. — [3]) Vgl. H. Bethe, ZS. f. Phys. **90**, 674, 1934. Durch die nachfolgende Entgegnung von Herrn Schachenmeier ist die Sache nicht geändert.

Bemerkungen zur Supraleitung.

Antwort auf vorstehende Entgegnung[1]).

Von **R. Schachenmeier** in Berlin.

(Eingegangen am 9. April 1935.)

Zu 1. Bei Papapetrou wird über alle Frequenzen integriert, genau so wie bei mir zur Bildung der „mittleren Frequenz", auch die Debeyesche Verteilungsfunktion wird in derselben Weise angewendet. In seiner Endformel treten genau dieselben physikalischen Konstanten in genau derselben Verbindung auf. Lediglich der Zahlenkoeffizient ist um den Faktor 1,8 größer als bei mir, was mit der willkürlichen Annahme zusammenhängt, „daß von der Gesamtzahl der zu jedem Frequenzintervall gehörenden elastischen Wellen nur der neunte Teil auf den Abstand" der Gitterpunkte „einwirkt". Dieselbe ist nicht zu rechtfertigen und bei mir nicht eingeführt.

Zu 2. Für die Priorität ist allein entscheidend die Tatsache, daß ich als erster die Elektronenzustände in der Nähe des kritischen Punktes benutzt habe, was Papapetrou nicht in Abrede stellen kann. Wenn „grundsätzliche Einwände"[2]) bestünden, so würden sie in gleicher Weise seine eigene Veröffentlichung treffen, welche auf der Heranziehung eben dieser Elektronenzustände *beruht*. Sein Beweis für die „Unmöglichkeit einer Wechselwirkung" ist auch bei der selbstverständlichen Beschränkung auf tiefe Temperaturen nicht haltbar[3]).

---

[1]) Hiermit schließe ich die Diskussion; eine weitere Fortsetzung würde für die Leser der Zeitschrift ohne Interesse sein. Der Herausgeber. — [2]) Die Einwände von Bethe habe ich eingehend zergliedert und als nicht stichhaltig nachgewiesen (ZS. f. Phys. **90**, 680, 1934). — [3]) Papapetrou berücksichtigt nur die *sehr* langen Wärmewellen. Die etwas kürzeren, welche seiner primitiven Energiebetrachtung zufolge bereits Streuung bewirken würden, werden einfach weggelassen. Nun ist deren Häufigkeit nicht verschwindend klein. Die Energieverteilungskurve im Spektrum der Wärmestrahlen verläuft bei tiefen Temperaturen bekanntlich außerordentlich flach, und da man das Maximum endlich annehmen muß, so ist auch die Intensität der kürzeren und längeren Wellen in einem breiten Spektralgebiet endlich.

Entgegnung zu der Bemerkung von Carl Leiss zu meiner Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement.

Von **Heinrich Gude** in Eberswalde.

(Eingegangen am 4. April 1935.)

Die Bemerkung des Herrn Dr. Leiss[1]) zu meiner Arbeit[2]) kann beim Leser die Vorstellung erwecken, daß die Grundfläche des Prismas (Basisebene) bei der von mir getroffenen Justierung genau gleichlaufend (parallel) mit der Planspiegelebene gestellt ist. Das trifft nicht zu.

[1]) C. Leiss, ZS. f. Phys. **93**, 814, 1935. — [2]) H. Gude, ebenda **93**, 388, 1935.

Berichtigung

zu der Arbeit: Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung[1]).

Von **M. Ackemann.**

Die auf S. 316 mitgeteilten Massenabsorptionskoeffizienten sind noch mit dem Faktor 2,3 zu multiplizieren; es muß also heißen:

$$\mu\,(A)\cdot\varrho^{-1} = 15 - 20\cdot 10^{-3},$$
$$\mu\,(B)\cdot\varrho^{-1} = 2 - 3\cdot 10^{-3}.$$

Die Endpunkte der Kurven I, III und IV der Fig. 14 müssen über der Zahl 10 der Abszisse liegen.

[1]) ZS. f. Phys. **94**, 303—316, 1935.

Autorenregister.

Ackemann, M. Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung. S. 303.

— Berichtigung zu der Arbeit: Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung. S. 816.

Anderson, Thomas F. s. Wulff, Peter.

Bachem, Ch. und Hiedemann, E. Optische Messungen von Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten. S. 68.

Barnóthy, J. und Forró, M. Bemerkung zur Arbeit von W. Kolhörster „Höhenstrahlung und Nova Herculis." S. 773.

Bergmann, P. s. Wallauschek, R.

Blume, Hans. Zur Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive. S. 192.

Brandt, O. und Freund, H. Über die Aggregation von Aerosolen mittels Schallwellen. S. 348.

Dahl, O. und Pawlek, Fr. Einfluß von Faserstruktur und Magnetfeldabkühlung auf den Magnetisierungsverlauf. S. 504.

Dehlinger, U. Zur Deutung der Hume-Rotheryschen Regel für intermetallische Verbindungen. S. 231.

Dempster, D. s. Suhrmann, R.

Derewjankin, S. s. Jacyna, W.

Dingler, Hugo. Nochmals „H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie". S. 674.

Duhm, B. Die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium. S. 434.

Edlén, Bengt. Wellenlängentabelle zum Vakuumfunkenspektrum von Fluor. S. 47.

Erschow, A. s. Ždanow, V.

Ertel, Hans und Li, Sjan-zsi. Der Advektionsmechanismus der atmosphärischen Druckschwankungen. S. 662.

Fahlenbrach, Hermann. Beiträge zur künstlichen Radioaktivität. (Curie-Joliot-Prozesse.) S. 607.

Fleischer, R. und Görlich, P. Über den Einfluß des äußeren Feldes auf den lichtelektrischen Effekt an Cäsiumoxydkathoden. S. 597.

Forró, M. s. Barnóthy, J.

Frank, L. Über die Berechnung der Dampfdrucke wässeriger Lösungen. S. 408.

Freund, H. s. Brandt, O.

Galachow, G. s. Ždanow, V.

Gerö, L. s. Schmid, R.

Ghosh, J. Über die Einsteinschen Gravitationsgleichungen. S. 411.

Gibbs, R. C. s. Ruedy, J. E.

Glaser, Walter. Zur Theorie des idealen Gases. S. 317.

— Korpuskel und Lichtquanten. S. 677.

Goedecke, Hans. Die zeitliche Ausbildung der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes im elektrischen Felde. S. 574.

Görlich, P. s. Fleischer, R.

Gombás, Paul. Über die metallische Bindung. S. 473.

Gude, Heinrich. Entgegnung zu der Bemerkung von Carl Leiss zu meiner Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement. S. 816.

Haglund, Philip. Präzisionsmessung des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts einiger der leichteren Elemente. S. 369.

Hellmig, Ehrhard. Berechnung optischer Terme mit Hilfe des statistischen Potentials von Fermi. S. 361.

Henneberg, Walter. Das Potential von Schlitzblende und Lochblende. S. 22.

Hiedemann, E. s. Bachem, Ch.

Hund, F. Vergleich der elektrostatischen Energien einiger Ionengitter. S. 11.

Isser, Gisela und Lustig, Alfred. Untersuchungen über Elektrophotophorese an Antimon. S. 760.

Jabłoński, A. Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. S. 38.
Jacyna, W., Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Das Boyle-Gebiet in der neuen Theorie der Zustandsgleichung. S. 224.
Jehle, Herbert. Zur allgemein-relativistischen Quantenmechanik. II. Kosmologische Quantenerscheinungen. S. 692.
Jordan, P. Der Zusammenhang der symmetrischen und linearen Gruppen und das Mehrkörperproblem. S. 531.
Körner, Hermann. Herstellung von Seignettesalzpräparaten zur Erzielung reproduzierbarer Messungen. S. 801.
Kollath, R. Zur Entstehung von Protonen bei der Beschießung von Palladium mit Elektronen. S. 397.
Kopfermann, Hans und Rasmussen, Ebbe. Über das mechanische Moment des Kobaltkernes. S. 58.
Kossel, W., Loeck, V. und Voges, H. Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlung. S. 139.
Krbek, F. v. Anfangsgründe der Thermodynamik. S. 204.
Kreuchen, Karl Heinz. Messung geringer Lichtintensitäten mit Hilfe von Zählrohren. I. S. 549.
Kries, B. und Zeljakoff, N. Über Diffusion der Gase ineinander unter hohem Druck. S. 134.
Lange, Herbert. Die optischen Konstanten von Rhenium und Gallium für die Wellenlängen $\lambda = 589$ mμ und $\lambda = 436$ mμ. S. 650.
Li, Sjan-zsi s. Ertel, Hans.
Loeck, V. s. Kossel, W.
Lustig, Alfred, s. Isser, Gisela.
Mahanti, P. C. Das elektrische Moment einwertiger normaler sekundärer und Isoalkohole. S. 220.
Maue, A.-W. Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle. S. 717.
Mecke, R. s. Timm, B.
Meißner, K. W. Das Bogenspektrum des Selens. Entgegnung auf die Bemerkung von J. E. Ruedy und R. C. Gibbs. S. 810.
Mellis, O. s. Straumanis, M.
Minkowski, R., Müller, H. G. und Weber-Schäfer, M. Über die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit der D-Linien des Natriums aus absoluten Helligkeitsmessungen, die Dissoziation von Natriumsalzen und die Halbweite der D-Linien in der Leuchtgas-Luftflamme. S. 145.
— und Weber-Schäfer, M. Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P - 1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen. (Bemerkungen zu einer gleichnamigen Untersuchung von E. F. M. van der Held und L. S. Ornstein.) S. 172.
Müller, H. G. s. Minkowski, R.
Nagy, Béla v. Sz. Berechnung einiger neuen Atomformfaktoren. S. 229.
Nakamura, Kiyosi. Untersuchung der Variationen des Elastizitätskoeffizienten der Metallegierung Ni–Fe durch Magnetisierung. S. 707.
Neugebauer, Th. Zur Theorie der Ionenverfestigung. S. 655.
Njegovan, V. Worin bestehen die angeblichen Unzulänglichkeiten des Nernstschen Wärmetheorems? S. 377.
Obnorsky, A. s. Jacyna, W.
Papapetrou, A. Bemerkungen zur Supraleitung. Entgegnung auf vorstehende Notiz von Herrn Schachenmeier. S. 814.
Parfentjew, T. s. Jacyna, W.
Pawlek, Fr. s. Dahl, O.
Planck, Max. Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten. S. 469.
Preisach, F. Über die magnetische Nachwirkung. S. 277.
Raether, H. Gasentladungen in der Nebelkammer. S. 567.
Rao, C. S. Siva. Raman-Effekt der in verschiedenen Zuständen befindlichen Oxalsäure. S. 536.
Rasmussen, Ebbe s. Kopfermann, Hans.
Rave, Walter. Untersuchungen über den Starkeffekt im Molekülspektrum des Stickstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs. S. 72.

Recknagel, A. Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen. S. 356.
Requard, F. Ein Vorschlag zur Revision des Kraftbegriffes der Makromechanik. S. 544.
Ruedy, J. E. und Gibbs, R. C. Bemerkung zur Arbeit von K. W. Meißner, O. Bartelt und L. Eckstein: „Über das Selen-Bogenspektrum Se I." S. 808.
Sanner, V. Hugo. Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet. S. 523.
Schachenmeier, R. Bemerkungen zur Supraleitung. S. 812.
— Bemerkungen zur Supraleitung. Antwort auf vorstehende Entgegnung. S. 815.
Schmid, R. und Gerö, L. Über den Zeeman-Effekt der Störungsstellen des $A\,^1\Pi$-Zustandes in CO. S. 386.
Schmidt, Th. s. Schüler, H.
Schopper, Erwin. Bemerkung zu meiner Arbeit: „Neubestimmung der elektrischen Elementarladung." S. 649.
Schüler, H. und Schmidt, Th. Über Abweichungen des Atomkerns von der Kugelsymmetrie. S. 457.
Schulze, Herbert. Untersuchungen zur differentiellen Ionisation einzelner Polonium-α-Teilchen in Luft und der Reichweitestreuung. S. 104.
Smoluchowski, R. Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen. I. γ-Legierungen. S. 775.
Steck, Max. Über die Elektronenwellen. S. 211.
— Weitere Eigenschaften der Elektronenwellen. S. 489.
Steensholt, Gunnar. Über die Polarisierbarkeit von H_2^+. S. 770.
Straumanis, M. und Mellis, O. Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. S. 184.
Sturm, Berthold. Eine neue Ausführungsform des Geigerschen Spitzenzählers zur Lichtmessung und Beispiele für seine Anwendung. S. 85.
Suhrmann, R. und Dempster, D. Über das lichtelektrische Verhalten zusammengesetzter Oberflächenschichten bei tiefen Temperaturen. S. 742.
Thoma, Alfred. Über die kontinuierliche Absorption bei den Alkalien. S. 621.
Timm, B. und Mecke, R. Untersuchungen zum Raman-Effekt organischer Moleküle. (Die Schwingungsstruktur der Acetylene.) S. 1.
Tønsberg, E. s. Vegard, L.
Vegard, L. und Tønsberg, E. Nachthimmellicht und Nordlicht im langwelligen Spektralgebiet. S. 413.
Voges, H. s. Kossel, W.
Vogtherr, Karl. Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. I. S. 261.
— Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. II. S. 785.
Wallauschek, R. und Bergmann, P. Zur Theorie des Elektronenmikroskops mit Anwendung auf rein magnetische Felder. S. 329.
Weber-Schäfer, M. s. Minkowski, R.
Westmeyer, Hans. Bemerkung über die Hyperfeinstruktur der roten Cd-Linie λ 6438 und über Hyperfeinstrukturen bei Sr, Sn und Mg. S. 590.
Weyer, Ulrich. Felder in der Mechanik. S. 496.
Wiest, P. Mischkristallbildung und Gitterkonstanten bei Silber-Kupfer-Legierungen. S. 176.
Wolkow, D. M. Über eine Klasse von Lösungen der Diracschen Gleichung. S. 250.
Wulff, Peter und Anderson, Thomas F. Ein neues Drehprismenverfahren zur photographischen Ermittlung der Dispersion. 11. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen. S. 28.
Ždanow, V., Erschow, A. und Galachow, G. Berechnung der Energie und der Elastizitätskonstanten einiger heteropolaren Kristalle. S. 241.
Zeljakoff, N. s. Kries, B.